

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY, N° 7-15

RECHERCHES
SUR LES COMBINAISONS
AMMONIO-COBALTQUES

PAR

T. KLOBB

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE ET CHARGÉ DU COURS DE MINÉRALOGIE ET D'HYDROLOGIE

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE NANCY

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE NANCY

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR

NANCY

IMPRIMERIE V. MANGEOT-COLLIN ET THOMAS, 36, RUE GAMBETTA

1887



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555011_0068

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY, N° 7-15

RECHERCHES
SUR LES COMBINAISONS
AMMONIO-COBALTQUES

PAR

T. KLOBB

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE ET CHARGÉ DU COURS DE MINÉRALOGIE ET D'HYDROLOGIE

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE NANCY

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE NANCY

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR

NANCY

IMPRIMERIE V. MANGEOT-COLLIN ET THOMAS, 36, RUE GAMBETTA

—
1887

AVANT-PROPOS

Les brillantes théories fondées sur l'hypothèse des atomes, qui permettent de représenter si bien la constitution des innombrables composés du carbone, ont imprimé subitement à la chimie organique un développement tout à fait hors de proportion avec le reste de la science. Malheureusement, lorsque, remontant du particulier au général, on a voulu les appliquer à l'histoire des corps inorganiques, elles se sont montrées moins fécondes en résultats. Ainsi, la valeur atomique des différents corps simples est loin d'être constante. Une des principales difficultés réside dans l'existence des combinaisons dites « moléculaires », c'est-à-dire celles qui résultent de l'union de deux composés saturés. L'atomicité des éléments étant supposée satisfaite dans chacune des molécules, on ne voit pas pourquoi ces deux tous homogènes ont la faculté de s'unir l'un à l'autre pour former une combinaison d'un ordre plus élevé. Les faits de ce genre deviennent de jour en jour plus nombreux et leur étude ne peut manquer d'ouvrir à la science des horizons nouveaux.

Parmi les dérivés les plus intéressants qu'on puisse citer à cet égard, se trouvent les combinaisons ammoniocobaltiques. L'expérience apprend que le sesquioxyde de cobalt qui dans les conditions ordinaires est tout à fait incapable de se combiner aux acides, engendre, en s'unissant à 4, 6.... 12 molécules d'ammoniaque des bases fortes qui peuvent donner naissance à des sels parfaitement définis et nettement cristallisés.

Les nombreux travaux qui se sont succédé depuis quarante ans

sur ce sujet, ont fait connaître une quantité considérable de ces combinaisons, et leur étude est devenue d'autant plus intéressante qu'on a découvert récemment des dérivés absolument analogues à base d'oxyde de chrome.

Persuadé que la partie expérimentale était loin d'être complète, j'ai entrepris le travail dont je publie aujourd'hui les résultats. Mon attention s'est portée surtout sur les dérivés dodécammoniés et décammoniés. Les conditions dans lesquelles ils se forment étant encore assez obscures, j'ai cherché à élucider ce point par de nouvelles recherches. L'action du permanganate de potasse m'a permis d'autre part d'obtenir un nombre tout à fait inattendu de combinaisons nouvelles.

Je diviserai donc ce travail en trois parties :

- 1° Préparation du chlorure, de l'azotate et du sulfate lutéocobaltiques;
- 2° Modes de formation des sels lutéo et roséo-cobaltiques;
- 3° Etude de quelques sels lutéocobaltiques nouveaux.

Qu'il me soit permis, avant de commencer, d'adresser un témoignage public de reconnaissance à M. Schlagdenhauffen, notre savant Directeur, pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner pendant toute la durée de ces recherches; à M. le professeur Jacquemin, dont le brillant enseignement m'a préparé avec fruit à l'étude de la chimie. Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Haller, professeur à la Faculté des Sciences, dont la haute compétence m'a plus d'une fois servi de guide au cours de mon travail.

HISTORIQUE

L'existence des dérivés ammoniocobaltiques a été mise en évidence simultanément, il y a une quarantaine d'années : en France par M. FRÉMY d'une part et CLAUDET (1) de l'autre ; aux Etats-Unis par A. GENTH (2). Des solutions ammoniacales de sels cobalteux exposées à l'air pendant quelque temps, puis précipitées par les acides, donnaient des sels nouveaux contenant de l'ammoniaque. Peu après Rogojski (3) montrait que le sel découvert par Claudet et qu'on a appelé depuis *chlorure purpuréo-cobaltique* n'était pas à base de protoxyde, comme on l'avait cru d'abord, mais bien de sesquioxyde et qu'il pouvait se formuler $\text{CoCl}_3, 5 \text{AzH}_3$.

Au cours de ses recherches, il découvrait des sels d'une nouvelle base qui ne différait de la première que par un équivalent d'ammoniaque en plus, et son chlorure : $\text{CoCl}_3, 6 \text{AzH}_3$ fut appelé *chlorhydrate de dicobaltinamine*, en raison de l'analogie de composition qu'il présentait avec le chlorhydrate de diplatine.

Bientôt, parut un travail très-étendu de M. FRÉMY (4) qui montrait combien l'étude des combinaisons du cobalt allait être fructueuse. Il fit connaître en effet, outre les sels ammoniocobalteux, quatre séries de sels nouveaux à base de sesquioxyde ou de bioxyde, dont les hydrates furent appelés :

Oxycobaltiaque,
Fuscobaltiaque,
Roséocobaltiaque,
Lutéocobaltiaque.

Le chlorure de cette dernière base n'était autre que le chlorhydrate de dicobaltinamine de Rogojski et tirait son nom de sa couleur jaune, tandis

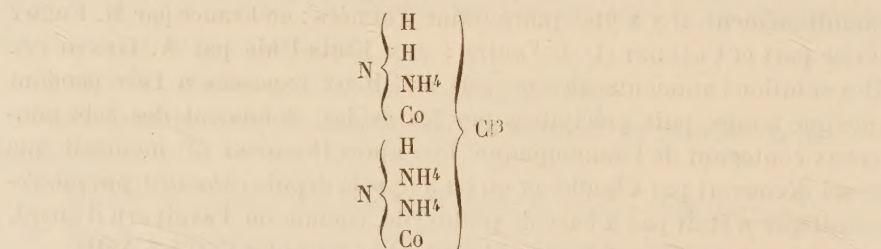
(1) Phil. Magazine II, p. 253. Ann. chim. phys., XXIII, p. 483.

(2) Nordamerikanischer Monatsbericht für natur und Heilkunde, 1^{er} janvier 1851.

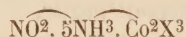
(3) Ann. chim. et phys., 1854, 3^e série, page 445.

(4) Ann. chim. et phys., 3^e série, tome 35, page 257.

que les composés fusco et roséocobaltiques étaient respectivement bruns et rouges. Quant aux sels d'oxycobaltiaque ils avaient la curieuse propriété de se décomposer par l'eau froide en dégageant de l'oxygène. CLAUS (1), découvrant à quelque temps de là des composés ammoniacaux du rhodium et de l'iridium, des vues théoriques surgirent pour expliquer la nature de ces corps. Tandis que Claus admettait que l'ammoniaque s'y trouvait dans un état de passivité spéciale, WELTZIEN (2) les envisagea comme des ammoniums composés, dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène étaient remplacés par du cobalt ou de l'ammonium. C'est ainsi que le chlorure roséocobaltique devenait de l'« *ammonium biammonium kobalt-ammonium chlorid.* »



Une grande partie des connaissances que nous possédons aujourd'hui sur la matière est due à GIBBS ET GENTH. Leur mémoire parut en 1856 (3). Ils montrèrent que les sels décrits jusque-là sous le nom de roséocobaltiques étaient de deux espèces: les uns qui conservèrent ce nom, à trois équivalents d'acide et hydratés; d'autres à deux équivalents d'acide, généralement anhydres, auxquels ils donnèrent le nom de *purpuréocobaltiques*; de telle sorte que le chlorure roséocobaltique de Fremy, Claudet et Rogojski devint le « *Chlorid of purpureocobalt* » de Gibbs et Genth. Ces chimistes firent une étude complète de plusieurs sels déca et dodécammoniés et obtinrent à l'aide des vapeurs nitreuses une série nouvelle de dérivés: les sels *xanthocobaltiques*



Les liaisons indiquent que dans l'esprit des auteurs, l'ammoniaque ainsi que le groupe NO^2 forment avec le cobalt un radical conjugué, manière de voir qui est identique à celle de Claus.

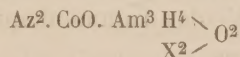
(1) Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg, 1855.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVII.

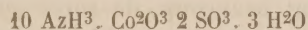
(3) Researches on the ammonia cobalt bases (Smithsonian contributions to knowledge (Washington, déc. 1856).

GENTELE (1) KÜNZEL (2) firent ensuite des recherches sur les dérivés ammoniocobaltiques : ce dernier étudia surtout l'action de l'acide sulfurique sur les cobaltamines. CARSTANJEN (3) fit connaître principalement des dérivés obtenus à l'aide du chlorure de mercure. L'année d'après BRAUN (4) publia un travail assez étendu sur les dérivés déca et dodécammoniés. Il montra par exemple que les sels xanthocobaltiques étaient des sels roséocobaltiques dans lesquels un équivalent d'acide se trouvait être de l'acide azoteux, tandis que Gibbs et Genth avaient admis dans ces composés la présence du bioxyde d'azote. Malheureusement, Braun n'admit pas la distinction établie peu auparavant entre les sels roséo et purpuréocobaltiques et il appela chlorure roséocobaltique anhydre le composé $[\text{Co}^2. 10 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^6$. c'est-à-dire le chlorure purpuréocobaltique ou sel de Claudet. Il s'ensuivit dans la nomenclature une certaine confusion qui heureusement a disparu depuis que les propriétés de ces corps ont été étudiées plus à fond. SCHIFF (5) fit paraître la même année des considérations théoriques d'un grand intérêt. Ses idées sur la constitution des dérivés ammoniacaux du cobalt, du platine, du cuivre, etc., sont à peu près les mêmes que celles de Weltzien, mais il les exprime d'une façon un peu différente.

Par exemple, il donne aux sels d'oxycobaltiaque la formule :



et d'une manière générale, il part de l'hypothèse d'ammoniums substitués. Puis, résultat important, il réussit à préparer un sulfate décammonié de la formule :



qu'il appelle *sulfate normal purpuréocobaltique* et il y vit la preuve que l'oxyde purpuréocobaltique était réellement biacide, tandis que le sulfate neutre roséocobaltique contient trois équivalents d'acide.

BRAUN continuait de son côté ses recherches et fit bientôt connaître de nouveaux modes de préparation pour les chlorures purpuréo et lutéocobaltiques (6).

(1) Journal für prakt. Chemie, LXIX, 129.

(2) Journal für prakt. Chemie, LXXII, 209, Chem. Centralblatt, 1858.

(3) Dissertatio de connubiis quibusdam novis ammoniocobalticis, Berlin, 1861.

(4) Braun. Untersuchungen über ammoniakalische kobaltverbindungen. Göttingen 1862.

(5) Ann. der Chemie und Pharmacie, tome 138.

(6) Ann. Chem. und. Pharm., 142.

MILLS arriva à un résultat analogue et étudia en outre l'action de la chaleur sur ces deux derniers sels (1).

F. ROSE découvrit en 1870 toute une série de chlorures nouveaux (2). En traitant convenablement une solution ammoniacale de chlorure de cobalt, il put en retirer :

Du *chlorure dichrocobaltique* $[\text{Co}^2. 6 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^6$

Du *chlorure praséocobaltique* $[\text{Co}^2. 8 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^6 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

et un sel noir de composition variable.

BLOMSTRAND avait publié une nouvelle méthode de préparation des sels roséo et lutéocobaltiques, procédé qui consistait à faire bouillir de l'iode avec une solution ammoniacale de sulfate de cobalt (3). KROK (4) put en tirer parti et obtint ainsi des équivalents égaux d'iodosulfate roséocobaltique et d'iodosulfate lutéocobaltique. Ces sels lui servirent ensuite de point de départ pour la préparation de plusieurs dérivés nouveaux.

Des recherches plus récentes ont non-seulement comblé bien des lacunes existant dans les séries précédemment découvertes, mais ont fait connaître encore de nouvelles bases ammoniocobaltiques. C'est ainsi que VORTMANN (5) a découvert les combinaisons *octamine-roséo* et *octamine-purpuréocobaltiques* qui ne diffèrent des composés décammoniés correspondants que par deux molécules d'ammoniaque en moins.

$[\text{Co}^2. 10 \text{ AzH}^3] (2 \text{ H}_2\text{O}) \text{Cl}^6$

chlorure roséocobaltique

$[\text{Co}^2. 8 \text{ AzH}^3] (2 \text{ H}_2\text{O}) \text{Cl}^6$

chlorure octamine-roséocobaltique

$[\text{Co}^2. 10 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^6$

chlorure purpuréocobaltique

$[\text{Co}^2. 8 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^6$

chlorure octamine-purpuréocobaltique

Ces sels se ressemblent beaucoup, de sorte qu'il est très difficile de séparer leur mélange. Il se trouva que le chlorure octamine-roséocobaltique était l'isomère du chlorure praséocobaltique de F. ROSE, l'eau contenue dans ces sels étant dans l'un des cas de l'eau de constitution, dans l'autre de l'eau de cristallisation. Enfin, Vortmann assigna au sel noir de ROSE la formule :

$[\text{Co}^2. 6 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^4. \text{AzH}^3 \text{Cl}$

sans analogue dans les combinaisons qui nous occupent, et à cause de sa couleur ce corps fut appelé : *chlorure mélanocobaltique*.

(1) Philosophical magazine [4] 35, 255. — Jahresbericht, 1868.

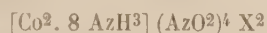
(2) Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen. Heidelberg, 1871.

(3) Chemie der Jetztzeit. Heidelberg, 1869.

(4) Lunds. Universitets års-skrift för år 1870. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin, 1871.

(5) Berichte der deutschen chem. Gesellsch, 1877.

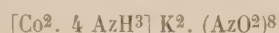
L'action des nitrites a été très féconde en résultats. C'est ainsi que GIBBS découvrit en 1873 (1) une nouvelle série de sels octamomniés, ce sont les dérivés *crocéocobaltiques* :



Déjà en 1870 (2) en mélangeant du chlorure et du nitrate xanthocobaltiques, il avait obtenu un sel d'un genre spécial où l'on trouve associés les trois acides chlorhydrique, nitrique et nitreux; c'était le *chlorure flavocobaltique* :

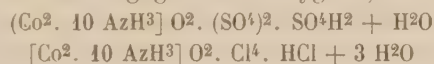


dans lequel Cl est remplaçable par un groupement monoatomique équivalent. Il faut rapprocher de ces corps les sels d'ERDMANN (3) dont le plus important a pour formule :



le potassium pouvant s'échanger contre de l'argent, de l'ammonium et même des restes de cobaltamines; ce qui a permis de réaliser plusieurs cas d'isomérisie tout à fait particuliers aux nitrites.

M. MAQUENNE (4) a fait connaître récemment des corps qui se rapprochent des sels d'oxycobaltique de M. Frémy; comme ces derniers, ils sont décomposés par l'eau avec dégagement d'oxygène, ils ont pour formule :



Enfin M. JÖRGENSEN s'est livré depuis plusieurs années à des recherches très-approfondies, notamment sur les sels décammonnés. Il résulte de ses travaux que le chlorure purpuréocobaltique contient deux atomes de chlore plus fortement unis que les quatre autres; ces derniers s'échangeant contre les radicaux d'autres acides, on obtient toute une série de sels nouveaux qui ont reçu le nom de *chloropurpuréocobaltiques* :



Le bromure, le sulfate et l'azotate purpuréocobaltiques se comportant de même, on a pu préparer en outre les sels :



Les sels xanthocobaltiques ne seraient autres que des dérivés *nitroso-purpuréocobaltiques* (5).

(1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1873, page 831.

(2) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 1870.

(3) Journal für praktische, Chemie, XCVII.

(4) Comptes rendus, 96.344. — Bull. soc. chim. (2), 39.206.

(5) Jørgensen, J. für praktische Chemie, tomes 18, 23 et 31.

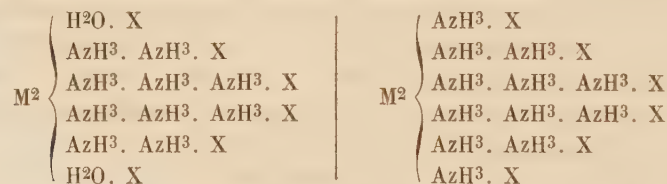
M. Jörgensen reprit en outre l'étude des sels roséocobaltiques et, guidé par les faits nouveaux qu'il venait de découvrir, trouva par exemple que les oxalosulfates purpuréocobaltiques de Gibbs et Genth n'étaient autres que des sels chloropurpuréocobaltiques.

Pendant que ces brillants travaux venaient enrichir la science d'un grand nombre de faits nouveaux, plusieurs chimistes avaient essayé d'obtenir des cobaltamines dans lesquelles l'ammoniaque serait remplacée par des ammoniacques composées. Malheureusement, les essais tentés jusqu'ici avec l'aniline, l'éthylamine, la pipéridine etc., ont complètement échoué.

Enfin, des recherches toutes récentes ont mis en lumière des analogies tout à fait inattendues entre le cobalt et le chrome. L'oxyde de chrome est capable d'engendrer de nombreuses séries de dérivés dont la composition est identique à ceux du cobalt. C'est ce qui résulte des beaux travaux de MM. Jörgensen et CHRISTENSEN. Mais, outre les sels *roséo*, *purpuréo* et *lutéochromiques*, on a obtenu des séries qui n'ont pas leurs analogues du côté du cobalt : ce sont les sels isomères *Rhodo* et *Erythrochromiques*



M. Jörgensen, en présence des analogies très grandes que présentent entre elles les combinaisons roséo et lutéo, admet que ces dernières ne diffèrent des précédentes que par la substitution de deux molécules d'ammoniaque à deux molécules d'eau et il les formule :



Sels roséochromiques ou roséocobaltiques

Sels lutéochromiques ou lutéocobaltiques

manière de voir qui établit une différence radicale entre les combinaisons roséocobaltiques et purpuréocobaltiques, ces dernières ne contenant pas d'eau.

Tels sont, pour ne citer que les principaux, les différents mémoires qui se sont succédé jusqu'à ce jour sur les dérivés ammoniocobaltiques. Il resterait à en indiquer bien d'autres, d'une portée plus secondaire, mais la place fait défaut, et, je vais terminer cet exposé déjà trop long pour passer à la partie purement expérimentale.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DU CHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE

[Co². 42 AzH³] Cl⁶.

C'est Rogojski (1) le premier, qui établit l'existence du chlorure lutéocobaltique et en fixa la composition. Il l'obtenait en exposant à l'air pendant 24 ou 48 heures une solution ammoniacale de chlorure de cobalt. La liqueur devenue brune, était saturée d'acide chlorhydrique, ce qui produisait un précipité rouge brique que l'eau dissolvait en partie en donnant une solution rouge, tandis qu'il restait un résidu brun. Le liquide rouge était additionné d'alcool et d'acide chlorhydrique : le nouveau précipité ainsi obtenu, repris par l'eau, laissait un résidu de sel de Claudet, et du chlorure lutéocobaltique pur passait dans la solution. Cette méthode ne donnait que des rendements insignifiants, la majeure partie du cobalt se perdant en produits secondaires.

M. Frémy obtenait le chlorure lutéocobaltique en exposant à l'air pendant un mois la solution ammoniacale de chlorure cobalteux. Il se déposait, dans ces conditions, de beaux octaèdres jaune orangé. Mais le résultat de cette oxydation était très-inconstant, et M. Frémy ajoute « qu'on obtient plus sûrement ce sel en traitant à froid la solution ammoniacale suroxygénée par un excès d'acide chlorhydrique ou de chlorhydrate d'ammoniaque en poudre » (2).

Le chlorure lutéocobaltique attira bientôt l'attention par le parti qu'on pouvait en tirer en chimie analytique. Ainsi Gibbs (3) proposa son emploi dans la séparation des métaux de la mine de platine, et Braun (4) s'en

(1) Loc. cit.

(2) Ann. chim. phys., 1852, page 284.

(3) Sill. am. journal, [2], 37-57.

(4) Zeitschrift für anal. Chem., 3, 468.

sert pour distinguer l'acide pyrophosphorique des acides méta et orthophosphoriques. On fut amené ainsi à chercher pour la préparation de ce sel des procédés pratiques et avantageux.

Braun (1) fait dissoudre dans l'eau ammoniacale 30 gr. de chlorure de cobalt et 120-180 gr. de sel ammoniac ; on sature de gaz ammoniac et on complète le volume de deux litres avec de l'ammoniaque aqueuse. Après avoir exposé à l'air pendant quelque temps, on sature la liqueur d'acide chlorhydrique et on fait bouillir. Il se dépose du chlorure purpuréocobaltique, violet, insoluble, tandis que du chlorure lutéocobaltique reste dans la solution. On évapore et le sel est purifié par des cristallisations successives.

Cette méthode ne m'a pas donné de bons résultats ; les liqueurs sont trop étendues et la dose de sel ammoniac exagérée ; la plus grande partie de ce sel se retrouve à la fin des opérations et rend difficile la purification du produit.

Braun publia bientôt de nouvelles recherches sur ce sujet (2). Le sel jaune de lutéocobaltique n'apparaissant qu'après une assez longue exposition à l'air, il fit intervenir différents agents oxydants dans l'espoir d'obtenir une oxydation plus rapide. Il fit passer dans la solution ammoniacale un courant d'oxygène ozonisé, ce qui ne produisit que du chlorure purpuréocobaltique. L'agitation avec de l'essence de térébenthine ancienne et le chauffage avec de l'indigo ne donnèrent pas d'autre résultat. Par contre, l'action du bioxyde de plomb donna une liqueur jaune rouge contenant un mélange de chlorures purpuré et lutéocobaltiques.

Mills (3) fit connaître, en 1868, un grand nombre de procédés qui ne diffèrent entre eux que par la nature de l'agent oxydant. Il chauffait, par exemple, en tubes scellés du chlorure de cobalt, du chlorure d'ammonium, de l'ammoniaque et du permanganate de potasse et extrayait le sel formé par une précipitation à l'acide chlorhydrique. Le rendement qui est de 71 0/0, s'élève à 80 0/0 de la quantité théorique si l'on substitue du bichromate au permanganate. Le bioxyde de manganèse donne également de bons résultats. Il se forme aussi du chlorure lutéocobaltique : par l'emploi du chlorure de chaux à froid, ou des oxydants indirects tels que le brôme et l'iode ; ou encore lorsqu'on chauffe en tubes scellés les oxydes supérieurs de cobalt avec de l'ammoniaque et du sel ammoniac. Mais le mode de

(1) Zeitschrift für anal. Chem., 3, 470.

(2) Ann. d. Chem. und Pharm., 142, 52.

(3) Loc. cit.

préparation le plus intéressant consiste à chauffer, en vase clos, le chlorure purpurécobaltique avec de l'ammoniaque :



Cette réaction ne s'effectuant qu'en présence de l'eau, Mills en concluait qu'elle était en réalité plus complexe que ne paraît l'indiquer la formule ci-dessus. Nous verrons bientôt comment ce mode de formation peut s'interpréter de la manière la plus satisfaisante.

Pour terminer, citons le procédé Krok (1) qui consiste à évaporer de l'iodosulfate avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Telles sont les diverses réactions qui ont été mises à profit pour la préparation du chlorure lutécobaltique.

La réaction que je me suis proposé d'examiner est celle qui repose sur l'emploi de l'oxyde puce de plomb.

Frappé de l'inconstance des résultats et des différences qu'on observait, non-seulement dans les rendements, mais dans la nature même du sel obtenu, je résolus d'étudier dans ses détails le mode d'action du peroxyde. J'espérais ainsi pouvoir améliorer le mode opératoire et surtout arriver à une interprétation plausible des réactions complexes dont la solution ammoniacale de cobalt est le siège.

Avant d'entrer dans le détail des expériences, je vais indiquer le procédé recommandé par Braun :

« Du chlorure de cobalt est dissous dans l'eau additionnée de beaucoup d'ammoniaque, et le mélange est fortement agité à l'air; la liqueur brunit. On ajoute une grande quantité de sel ammoniac solide, puis du bioxyde de plomb et on maintient en ébullition pendant une demi-heure environ. La liqueur filtrée est rouge jaunâtre, et contient beaucoup de sel dodécammonié avec peu de sel décammonié. Après refroidissement, on sature par un grand excès d'acide chlorhydrique ; au bout de 24 ou 48 heures le chlorure lutécobaltique se dépose sous la forme d'une poudre cristalline jaune. »

On remarquera que Braun ne donne aucun chiffre; il dit d'ailleurs, que trois opérations ont bien réussi, tandis que dans deux autres il n'a obtenu que du chlorure décammonié, ce qu'il attribue à l'emploi d'une trop faible proportion de sel ammoniac.

Je trouvai d'abord que le précipité produit par l'acide chlorhydrique dans le filtratum, séparé du bioxyde de plomb, est loin d'être toujours constitué par du chlorure lutécobaltique. Il consiste le plus souvent en

(1) Loc. cit.

un mélange de ce dernier avec du chlorure roséocobaltique. On obtient ainsi des poudres dont la couleur varie du jaune pur au rouge brique, et qui sont d'autant plus solubles dans l'eau qu'elles contiennent plus de sel roséocobaltique. Quelquefois même, ces deux sels sont accompagnés de chlorure purpuréocobaltique.

Au lieu de précipiter directement la liqueur ammoniacale par l'acide chlorhydrique, je reconnus qu'il était avantageux de l'abandonner d'abord à elle-même pendant 24 ou 48 heures. Une grande partie du chlorure lutéocobaltique se dépose presque pur; la liqueur filtrée, additionnée de son volume d'acide chlorhydrique, fournit une nouvelle quantité de sel plus ou moins mélangé de chlorure roséocobaltique.

Pour isoler le sel jaune d'un pareil mélange, je chauffe le produit pulvérulent à l'étuve à 100° jusqu'à ce que sa couleur ne change plus. Le chlorure roséocobaltique se déshydrate et se transforme en chlorure purpuréocobaltique. En traitant ensuite successivement par de petites quantités d'eau froide, le sel lutéocobaltique se dissout seul; on le purifie par précipitation à l'acide et recristallisation.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'on fait varier successivement chacune des circonstances de la préparation.

ACTION DE L'OXYDE PUCE DE PLOMB SUR UNE SOLUTION AMMONIACALE DE CHLORURE DE COBALT

VARIATIONS DE LA QUANTITÉ D'AMMONIAQUE

Expérience n° I. — On fit réagir :

CoCl_2 , 6 H_2O 50 gr., AzH_4Cl 50 gr., ammoniacque concentrée 200^{cc}. eau q.s. pour un litre. La solution ayant été convenablement oxydée par un courant d'air, fut chauffée avec 100 gr. d'oxyde puce de plomb et filtrée après dix minutes d'ébullition, puis on lava le résidu sur filtre avec une quantité d'eau égale au cinquième de celle indiquée plus haut (1).

On obtint ainsi :

13 gr. 50 de sel cristallisé en solution ammoniacale ;

14 gr. 50 de sel précipité par l'acide chlorhydrique.

Total 28 gr. » soit 56 0/0 du chlorure de cobalt mis en expérience.

(1) C'est ainsi que j'ai toujours opéré dans la suite, afin que les rendements fussent comparables.

La cristallisation était confuse et le sel recouvert en plusieurs endroits de chlorure purpurécobaltique. Le dépôt obtenu par l'acide chlorhydrique était rouge et contenait une forte proportion de chlorure rosécobaltique. En somme, résultat médiocre.

Expérience n° II. — La dose d'ammoniaque fut portée à 300^{cc} sans autre changement dans le reste de l'opération. Résultat :

En sol. ammoniacale. 48 gr.
Avec HCl. 46 gr.
Total 34 gr., soit un rendement de 70 0/0.

Non-seulement le rendement fut supérieur au précédent, mais la cristallisation plus nette et composée uniquement de chlorure lutécobaltique. Un grand excès d'ammoniaque est donc nécessaire à la réussite de l'opération.

Expériences nos III et IV. — Pour voir si le rendement croîtrait en forçant davantage la proportion d'ammoniaque je fis deux nouveaux essais avec :

CoCl₂ 25 gr. AzH₄Cl 25 gr. PbO₂ 50 gr. AzH₃ 200^{cc} (III)
» Id. » Id. » Id. » 250^{cc} (IV)

Le tout formant un volume de 500^{cc}, la concentration restant donc la même que précédemment. Le résultat fut conforme à mes prévisions j'obtins en effet :

	N° III	N° IV
En solution ammoniacale.	42 gr. »	45 gr. 30
Avec HCl.	8 gr. 30	4 gr. 90
Total...	20 gr. 30	20 gr. 20
Soit un rendement de.	81.2 0/0	80.8 0/0

quantité de sel bien supérieure à celle des expériences précédentes.

De plus, tandis que le précipité « HCl n° III » contient encore un peu de chlorure rosécobaltique, le précipité « HCl n° IV » en est à peu près exempt.

Donc, première conclusion : l'ammoniaque employée en faible proportion, donne naissance à des sels décammoniés ; il est nécessaire d'en employer un grand excès pour obtenir du chlorure lutécobaltique. En outre, le poids total des deux sels ainsi formés augmente proportionnellement avec l'ammoniaque.

INFLUENCE DU SEL AMMONIAC

La présence du chlorure d'ammonium est elle nécessaire à la formation du chlorure lutéocobaltique, ou bien son rôle se borne-t-il à prévenir la décomposition du sel ?

Pour résoudre cette question, on fit des expériences semblables aux précédentes, mais en supprimant le chlorhydrate d'ammoniaque et en filtrant aussitôt que le liquide atteignait l'ébullition. Dans ces conditions, on n'obtint que des traces de sel jaune. Le liquide filtré, d'une couleur groseille foncé, donnait, lorsqu'on l'acidulait, un abondant précipité de chlorure roséocobaltique (1). En présence de ce résultat, on fit intervenir des doses croissantes de chlorure d'ammonium.

Expérience n° V. — Dans les essais I à IV, le poids du chlorure d'ammonium était égal à celui du chlorure de cobalt. Nous allons voir qu'il n'est pas indifférent de se tenir en deçà de cette limite ou de la dépasser.

Si l'on admet que le sel jaune se produit en vertu de la réaction :



on trouve que 25 gr. de chlorure de cobalt n'exigent que 5 gr. 60 de chlorure d'ammonium.

Je fis réagir d'après cela CoCl_2 , 25 gr. AzH_4Cl , 5 gr. 60, AzH_3 , 150^{cc.}, PbO^2 50 gr. volume total : 320^{cc.} La solution filtrée, de couleur brune, ne déposa que 4 gr. 60 de cristaux, mais donna, après avoir été acidulée, du chlorure roséocobaltique mélangé d'un sel brun qui ne fut pas examiné. La dose de sel ammoniac était donc insuffisante.

Expérience n° VI. — On prit un poids de chlorure d'ammonium double de celui du chlorure de cobalt, en laissant constantes les autres circonstances de la préparation. Bien avant le refroidissement du liquide ammoniacal, il se déposa du chlorure lutéocobaltique, et l'eau mère donna, après avoir été acidulée, une nouvelle quantité de sel presque pur.

Expérience n° VII. — On pouvait espérer qu'en forçant davantage la proportion de chlorure d'ammonium, il ne se produirait plus du tout de chlorure roséocobaltique. Dans ce but, on fit réagir un mélange de 5 gr. de chlorure de cobalt et de 15 gr. de chlorure d'ammonium. L'acide chlorhydrique donna un précipité qui n'était guère plus pur que celui de l'expérience n° VI.

(1) J'ai obtenu quelquefois de petites quantités d'un sel rouge différent du chlorure roséocobaltique et que je n'ai pas encore eu le loisir d'examiner.

En conséquence : la quantité de sel lutéocobaltique formé est proportionnelle à la quantité de chlorure d'ammonium qui se trouve dans la liqueur primitive. Mais, quelque soit l'excès de ce dernier, il se forme toujours des traces de sel roséocobaltique.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Expériences nos VIII, IX et X. — Trois opérations furent faites dans des conditions identiques avec :

CoCl_2 25 gr., AzH_4Cl 25 gr., PbO_2 50 gr., AzH_3 150^{cc}

le volume total étant de 500^{cc} pour la première, de 400^{cc} pour la seconde et de 320^{cc} pour la troisième. On obtint ainsi :

	N° VIII	N° IX	N° X
En solution ammoniacale.....	8 gr. »	12 gr. 50	16 gr. »
Avec HCl.....	41 gr. 30	7 gr. 50	5 gr. »
Total.....	49 gr. 30	20 gr. »	21 gr. »
Soit.....	77,2 0/0	80 0/0	84 0/0

du chlorure de cobalt mis en expérience.

Le rendement est donc, toutes choses étant égales d'ailleurs, proportionnel à la concentration, et, de même que lorsqu'on fait varier l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium, l'augmentation porte exclusivement sur le sel lutéocobaltique. En effet, les précipités « HCl n° VIII et IX » étaient rouges tandis que « HCl n° X » contenait beaucoup moins de chlorure roséocobaltique.

VARIATIONS DUES A LA PROPORTION D'OXYDE DE PLOMB

Expériences nos XI et XII. — Dans toutes les opérations qui viennent d'être relatées j'avais pris un poids de bioxyde égal au double de celui du chlorure de cobalt. Je répétai l'expérience n° II en réduisant cette quantité de la moitié, puis des trois quarts, c'est-à-dire :

CoCl_2 4 p., PbO_2 1 p., (n° XI)
 CoCl_2 4 p., PbO_2 1/2 p., (n° XII)

Le résultat fut des plus intéressants, il ne se déposa plus du tout de chlorure lutéocobaltique, mais du chlorure purpuréocobaltique pur, et j'obtins ensuite ce sel en abondance et sous la forme d'octaèdres très nets en chauffant.

fant au bain-marie les liqueurs rouges avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Il était donc nécessaire de s'en tenir aux proportions précédemment indiquées. Je pus d'ailleurs me convaincre, à la suite d'autres essais, qu'il n'y avait aucun avantage à dépasser la dose de 2 p. de PbO_2 pour 1 p. de CoCl_2 , car le magma qui reste sur filtre est alors tellement volumineux qu'il se perd beaucoup de produit, et pour y remédier il faut des lavages prolongés qui augmentent d'une manière fâcheuse la dilution des liqueurs.

INFLUENCE DU DEGRÉ D'OXYDATION DE LA LIQUEUR PRIMITIVE

D'après Braun il convient, après avoir mélangé l'ammoniaque avec la solution des deux chlorures, d'agiter fortement ce mélange à l'air et de ne le chauffer avec l'oxyde de plomb, que lorsqu'il a acquis une coloration brune très-foncée. A ce moment, le liquide absorbe énergiquement l'oxygène de l'air. Le composé qui se forme dans ces conditions a été appelé par M. Frémy *chlorhydrate d'oxycobaltiaque*. Il n'a pu être isolé à cause de la facilité avec laquelle il se décompose, mais son existence a été mise hors de doute, le sulfate et surtout l'azotate correspondants étant plus stables et pouvant dès lors être séparés de la liqueur où ils ont pris naissance.

Quoiqu'il en soit, je détermine l'oxydation de la liqueur ammoniacale, soit en l'agitant fortement dans de grands flacons qu'on débouche de temps en temps, soit en la décantant un grand nombre de fois, soit en y faisant passer un courant d'air modéré pendant 15 à 20 minutes. Ainsi préparé, le liquide acquiert une couleur brune olivâtre tellement intense qu'il paraît tout à fait opaque lorsqu'on le fait couler en filets d'une mince épaisseur. Cette absorption d'oxygène s'effectue dans un temps relativement court, elle atteint son maximum au bout d'un quart d'heure environ.

J'ai pensé dès le début que c'était à ce moment qu'il fallait faire réagir l'oxyde puce, et c'est ainsi que j'ai procédé dans les expériences que je viens de décrire.

Au contact du bioxyde, le liquide suroxygéné se décompose déjà à froid en dégageant des bulles de gaz et la réaction devient très-énergique quand on élève la température du liquide.

Mais, je reconnus bientôt que cette oxydation préalable n'est nullement nécessaire. Si l'on évite en effet autant que possible le contact de l'air le résultat est peu différent, cependant en pareil cas il se forme une plus grande quantité de chlorure roséocobaltique.

Pour décider si, en l'absence de l'air, les choses se passeraient de la même manière, je réalisai l'expérience dans un ballon traversé par un courant d'hydrogène pendant toute la durée de l'opération (*Expérience n° XII*).

Le chlorure lutéocobaltique se forma comme à l'ordinaire, mais avec une plus forte proportion de chlorure roséocobaltique.

Cette expérience montre que, s'il est indispensable de fournir de l'oxygène à la liqueur ammoniacale, il importe peu que ce gaz soit emprunté à l'air ou fourni par la décomposition d'un agent oxydant. Ce n'est pas tout. J'avais déjà remarqué que si, avant de chauffer la liqueur brune suroxydée à l'air avec le bioxyde de plomb, on l'abandonne à elle-même pendant 12 ou 24 heures, dans un vase incomplètement fermé, le rendement en chlorure lutéocobaltique devient très minime. Voulant me rendre un compte exact de cette particularité, je disposai la liqueur (*Expérience n° XIV*) dans un vase large et peu profond, de manière que la surface d'évaporation fût aussi grande que possible et j'y fis passer un courant d'air. Après vingt heures environ, il restait un liquide épais, noir, et un sel de même couleur s'était déposé sur les parois. Je chauffai avec le bioxyde et n'obtins plus du tout de sel jaune, mais du chlorure roséocobaltique mélangé à des produits secondaires. Il était évident que l'ammoniaque ayant été chassée peu à peu par le courant gazeux, le chlorhydrate d'oxycobaltique s'était décomposé. La destruction de ce dernier sel et l'absence du chlorure lutéocobaltique dans la liqueur finale étant deux faits concomitants, nous pouvons déjà en conclure que le corps qui donne naissance au sel jaune est bien le chlorhydrate d'oxycobaltique. Le chlorure roséocobaltique se retrouvant encore dans ces circonstances, peut avoir un mode de formation différent.

En résumé : le résultat final de la réaction de Braun dépend essentiellement de l'état de la liqueur au moment où on la traite par le bioxyde de plomb. Si cette liqueur est complètement oxydée, il se forme surtout du chlorure lutéocobaltique, mais il importe de limiter le contact de l'air, faute de quoi, la solution devient de moins en moins apte à donner naissance au sel jaune et peut même perdre complètement cette propriété.

TEMPÉRATURE A LAQUELLE SE FAIT L'OXYDATION

On voit de combien de circonstances dépend la production des sels ammoniocobaltiques. Or, je n'avais pas observé que la température extérieure eût une influence bien marquée sur la marche de la réaction. Je voulus cependant être fixé à cet égard.

Expériences nos XV et XVI. — On prit :

CoCl_2 12 gr. 50, AzH_4Cl 12.50, AzH_3 75^{cc}, PbO_2 25 gr., volume total : 200^{cc}.

Dans l'expérience n° XV, l'ammoniaque fut mêlée avec la solution encore chaude des deux chlorures, le liquide ne se colora que par un refroidissement graduel.

Dans l'expérience n° XVI, les liquides furent au contraire refroidis à 0° avant d'être mélangés. L'absorption de l'oxygène fut très énergique. Enfin on agita fortement les deux mélanges jusqu'à oxydation complète, la température de l'air étant de — 5°. Les liqueurs ainsi obtenues étaient bien plus foncées que lorsqu'on opérait à la température ordinaire; il s'était donc formé une plus grande quantité de chlorhydrate d'oxycobaltique. Voici les résultats obtenus :

	N° XV	N° XVI
En solution ammoniacale	7 gr. 60	8 gr. 40
Avec HCl.....	3 gr. »	2 gr. 30
Total.....	10 gr. 60	10 gr. 70
Soit.....	84.8 0/0	85.7 0/0

du chlorure de cobalt employé.

Ces rendements bien plus élevés que les précédents montrent qu'il est important d'opérer à basse température. De plus, les précipités obtenus avec HCl étaient du chlorure lutécobaltique à peu près pur. Ici encore, l'augmentation du poids total a porté sur le sel dodécammonié.

Voyons maintenant ce qui se passe à une température plus élevée.

Expériences nos XVII et XVIII. — Les doses des expériences précédentes restant les mêmes, on mélangea les liquides chauds, de telle sorte que la température fut de 43° dans le premier cas, de 60° dans le second. Aussitôt on fit réagir l'oxyde puce.

Résultat :

	N° XVII	N° XVIII
En solution ammoniacale.....	5 gr. »	6 gr. »
Avec HCl.....	5 gr. »	4 gr. 40
Total.....	10 gr. »	10 gr. 40
C'est-à-dire...	80 0/0	83 0/0

de la quantité de chlorure de cobalt employé.

Ce rendement, on le voit, est peu différent du précédent, mais les précipités chlorhydriques ne contenaient, pour ainsi dire, que du chlorure roséocobaltique.

Expérience n° XIX. — La solution des deux chlorures ayant été pré-

parée comme à l'ordinaire, elle fut chauffée au bain-marie et traversée par un courant d'air rapide qui fut prolongé pendant 45 minutes. Elle prit une couleur vineuse et perdit la plus grande partie de son ammoniaque. Par le refroidissement, il se déposa du chlorure purpurécobaltique, et l'eau-mère fournit, après avoir été acidulée, du chlorure rosécobaltique exempt de sel jaune.

On conclut de ce qui précède qu'à la température de 0°, la liqueur se chargeant d'une grande quantité d'oxygène, il ne se forme à peu près que du chlorure lutécobaltique. Si la température s'élève, le chlorhydrate d'oxycobaltique ne peut plus exister et dans ce cas la liqueur finale contient surtout des sels décammoniés.

Une dernière circonstance restait à étudier, c'est l' :

INFLUENCE D'UN CHAUFFAGE PLUS OU MOINS PROLONGÉ AVEC L'OXYDE DE PLOMB

La réaction du bioxyde sur les liqueurs suroxygénées est lente à froid. Mais, lorsqu'on chauffe il se déclare une véritable effervescence, d'ailleurs decourte durée, et si l'on filtre aussitôt après, la liqueur est d'un jaune rouge plus ou moins intense, ce qui montre que la réaction est terminée. Il n'y a donc, en apparence, aucune raison pour chauffer plus longtemps. Aussi, dans les expériences qui sont citées plus haut, on filtrait le liquide dès qu'il était à l'ébullition.

Cependant, Braun prescrivant de pousser l'ébullition pendant une demi-heure, il fallait se rendre compte de ce qui se passe en pareil cas. On sait que le chlorure lutécobaltique bouilli seul ou en solution ammoniacale, se décompose assez rapidement avec séparation d'oxyde de cobalt. Mais l'influence du sel ammoniac n'avait été établie par aucune expérience directe. J'étudiai donc d'abord ce point et je fus bientôt persuadé qu'un excès de ce sel suffisait pour empêcher à peu près complètement la décomposition (1).

Le chlorure rosécobaltique se comporte différemment. Bouilli avec de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque, il se change peu à peu en chlorure violet anhydre, qui, étant peu soluble, se précipite. Pour mettre ces faits en évidence, je fis les deux opérations suivantes :

(1) Quand on évapore à siccité au bain-marie une solution des deux sels, le chlorure lutécobaltique, qui reste dans le résidu, prend une couleur rouge qui contraste avec la teinte jaune du sel pur. Il m'a semblé qu'il n'y avait là qu'un cas d'isomérisie physique.

Expériences nos XX et XXI. — Les proportions de chlorure d'ammonium et de chlorure de cobalt furent choisies telles qu'il devait se former surtout du chlorure roséocobaltique: (CoCl_2 2 p.; AzH_4Cl 1 p). On chauffa avec PbO_2 . Le liquide n° XX fut filtré dès l'ébullition, tandis que l'autre fut bouilli pendant 30 minutes sans qu'on remplaçât l'eau évaporée.

Or, le précipité chlorhydrique n° XX contenait beaucoup de chlorure roséocobaltique, tandis que le précipité n° XXI était du chlorure lutéocobaltique pur. Il était évident que dans ce dernier cas le chlorure roséocobaltique, en se déshydratant, s'était éliminé peu à peu de la solution et que le chlorure purpuréocobaltique avait dû se décomposer à son tour pour la plus grande partie.

On peut conclure de ce qui précède, que la réaction qui donne naissance aux sels roséo et lutéocobaltiques est terminée dès qu'il ne se manifeste plus de dégagement de gaz. S'il s'est fait surtout du chlorure lutéocobaltique, on peut filtrer après quelques instants d'ébullition. Dans le cas contraire, il est nécessaire de prolonger l'action de la chaleur pour éliminer le chlorure roséocobaltique produit.

AZOTATE & SULFATE LUTÉOCOBALTQUES

L'azotate lutéocobaltique a été préparé jusqu'ici :

1° En abandonnant à l'air une solution étendue d'azotate ammoniocalcaux (Frémy);

2° Par double décomposition entre le chlorure lutéocobaltique et l'azotate d'argent (Rogojski);

3° En évaporant le chlorure avec de l'acide azotique concentré (Krok);

4° En décomposant par l'eau, l'azotate d'oxycobaltiaque (Frémy).

J'obtiens ce sel par un procédé calqué sur la préparation du chlorure. Il suffit de remplacer le chlorure de cobalt et le chlorure d'ammonium par les nitrates correspondants.

Ce sel a même plus de tendance à se former que l'azotate roséocobaltique, tandis qu'on remarque l'inverse avec les chlorures.

Cette même réaction a été appliquée à la préparation du sulfate.

Mais ici, j'ai obtenu plusieurs sels qui diffèrent du sulfate lutéocobaltique décrit par M. Fremy et par Gibbs et Genth. Leur étude n'étant pas encore terminée, ils seront l'objet d'une publication ultérieure.

Des expériences consignées dans ce chapitre nous sommes autorisés à tirer les conclusions suivantes :

1° Le bioxyde de plomb en réagissant sur les solutions ammoniacales de sels cobalteux peut produire, suivant les circonstances, des sels roséo, purpuréo ou lutéocobaltiques.

2° En l'absence des sels ammoniacaux, ces derniers ne se forment qu'en petite quantité. Mais, si l'on ajoute des quantités croissantes de sels ammoniacaux, les sels lutéocobaltiques augmentent en proportion.

3° Le chlorure d'ammonium agit en outre en déterminant la précipitation du chlorure lutéocobaltique, et en empêchant sa décomposition ultérieure.

4° Les autres circonstances qui favorisent la production des sels lutéocobaltiques sont : l'oxydation complète de la liqueur primitive, à une basse température ; l'emploi d'un excès d'ammoniaque ; enfin un certain degré de concentration.

5° Le sel décammonié qui se forme au commencement, est en général un sel roséocobaltique ; celui-ci se déshydratant ensuite, s'élimine de la liqueur à l'état de sel purpuréocobaltique.

DEUXIÈME PARTIE

MODES DE FORMATION DES SELS LUTÉO ET ROSÉOCOBALTQUES

Il est temps maintenant d'interpréter les résultats de l'expérience, et de rechercher en vertu de quelles réactions les sels ammoniocobaltiques se forment aux dépens des sels de protoxyde.

Sels roséocobaltiques basiques.— Considérons d'abord les liqueurs, jaunes ou rouges, séparées par filtration du bioxyde de plomb. Par le refroidissement elles déposent invariablement des sels lutéocobaltiques cristallisés. L'eau-mère, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit quelquefois aussi des cristaux d'azotate décammonié ; mais, dans le cas du chlorure et du sulfate, il ne se dépose aucun sel roséocobaltique, quelle que soit la concentration. On ne peut isoler ces derniers qu'en précipitant par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Dès lors, on peut se demander si les sels neutres ainsi obtenus préexistaient dans la liqueur ammoniacale primitive.

Une solution ammoniacale de sulfate de cobalt fut chauffée à la manière ordinaire avec du bioxyde de plomb, et la liqueur ainsi obtenue divisée en deux parties. L'une, traitée avec précaution par l'acide sulfurique, donna un abondant précipité de sulfate neutre roséocobaltique :



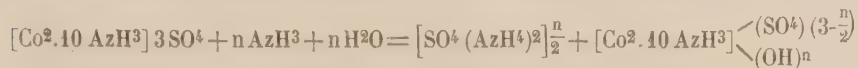
cristallisé en prismes à base carrée.

L'autre fut abandonnée à l'évaporation lente, jusqu'à dessiccation complète, après quoi le résidu se composait exclusivement de sulfate lutéocobaltique entouré d'une matière amorphe d'un rouge groseille : celle-ci n'avait rien de commun avec le sulfate neutre, dont elle se distinguait d'ailleurs par une grande solubilité. Pour décider si réellement je me trouvais en présence d'un sel basique, je variaï l'expérience.

Du sulfate neutre cristallisé et pur fut dissous dans une petite quantité d'ammoniaque étendue de son volume d'eau, et le tout fut porté à l'ébullition. Par le refroidissement il se précipita de petits cristaux octaédriques de sulfate lutéocobaltique qui furent séparés par le filtre. L'alcool, ajouté en

excès dans la liqueur ammoniacale, détermina la séparation d'un sirop épais qui, au bout de 24 heures, se prit en une masse confusément cristalline, tandis que l'eau-mère hydro-alcoolique, évaporée à siccité, laissa un résidu de sulfate d'ammoniaque.

Il était donc évident que l'ammoniaque, enlevant de l'acide sulfurique au sel neutre, l'avait transformé en sulfate basique d'après la formule :



Du nitrate et du chlorure roséocobaltiques furent soumis au même traitement, et se dédoublèrent tout aussi nettement. L'alcool précipita des poudres rose pâle dans lesquelles on put reconnaître au microscope la présence du nitrate ou du chlorure d'ammonium.

Voilà donc une différence capitale entre les deux espèces de sels qui nous occupent; si les dérivés lutéocobaltiques se forment de toutes pièces à l'état de sels neutres, il n'existerait en solution ammoniacale que des sels roséocobaltiques basiques. Par évaporation lente en présence des sels ammoniacaux, ces derniers pourraient se transformer en sels neutres.

Le sulfate roséocobaltique basique, bouilli pendant quelques minutes, se décompose avec séparation d'un précipité vert qui contient de l'acide sulfurique (sulfate praséocobaltique ?) (1).

L'oxychlorure roséocobaltique donne avec le bichromate de potasse un précipité composé de masses amorphes, d'un jaune verdâtre, tandis que le chlorure neutre donne une poudre rouge brique.

Rappelons que M. Jörgensen, guidé par certaines analogies entre les dérivés ammoniacaux du cobalt et du chrome, avait déjà réussi à préparer un dithionate roséocobaltique basique auquel il attribue la composition (2) :



On s'explique maintenant pourquoi, en l'absence des sels ammoniacaux, il ne se forme généralement que des dérivés à dix molécules d'ammoniaque. En effet, si l'on admet que les sels basiques de cette série peuvent être représentés par la formule générale :

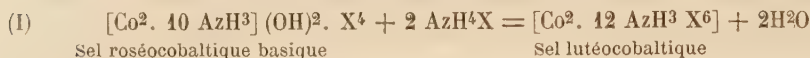


on voit que le rapport entre le cobalt et l'acide est le même que dans les sels cobalteux.

(1) Le sel neutre soumis à un essai comparatif s'est comporté de la même manière, quoique, d'après Gibbs et Genth, il se décompose avec séparation d'oxyde de cobalt.

(2) Berichte d. deutsch. chem., Gesellsch., 1884.

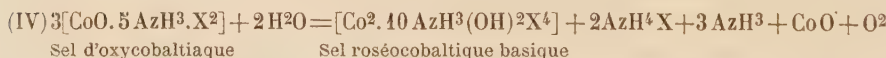
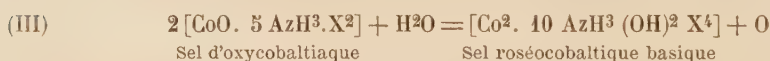
Les sels lutéocobaltiques exigeant au contraire, pour être saturés, six molécules d'un acide monobasique, il est nécessaire de faire intervenir un excès de cet acide sous forme de sel ammoniacal. Enfin l'ammoniaque de ce dernier se fixant elle-même, on aurait la réaction :



Or, dans la réalité, c'est bien ainsi que les choses se passent. Il suffit en effet de porter à l'ébullition des solutions de nitrate et de sulfate roséocobaltiques dans l'ammoniaque pour qu'il se dépose par refroidissement un peu de sel lutéocobaltique correspondant. Ce dernier s'est évidemment formé par une fixation directe du sel ammoniacal sur le sel roséocobaltique basique, conformément à l'équation ci-dessus.

Il n'est donc pas étonnant que, d'une manière générale, chaque fois qu'il se forme un sel roséocobaltique, on obtienne en même temps une petite quantité du sel lutéocobaltique correspondant, malgré l'absence des sels ammoniacaux dans la liqueur primitive.

Action du bioxyde de plomb. — On a vu plus haut que l'action de l'air sur les sels cobalteux, donne naissance, en présence de l'ammoniaque, à des composés très instables, les dérivés « oxycobaltiques » de M. Frémy. Si, avant qu'ils aient eu le temps de se décomposer, on met le liquide en contact avec du bioxyde de plomb, on obtient suivant les circonstances des sels décammoniés ou dodécammoniés. On peut représenter ces réactions par les équations suivantes (1) :



La liqueur contient-elle beaucoup de sels ammoniacaux, c'est l'équation (II) qui domine ; dans le cas contraire, il se produit un sel décammonié, conformément à l'une des deux réactions III et IV.

L'expérience suivante montre que le dégagement d'oxygène prévu dans les formules ci-dessus, s'effectue bien dans la réalité. Un tube de Méhu servant au dosage de l'urée était plongé dans une éprouvette dont le fond

(1) Pour simplifier l'écriture, nous introduisons ici l'hypothèse que les sulfate, azotate et chlorure roséocobaltiques basiques ont des formules comparables à celle de l'hypo-sulfate de M. Jörgensen.

était garni d'un peu de mercure. On introduisit dans la chambre inférieure une solution ammoniacale de chlorure de cobalt préalablement oxydée à l'air et une quantité suffisante d'oxyde de plomb, puis on entoura le tube d'eau chaude. Aussitôt la réaction ordinaire se déclara, et le liquide fut refoulé par le dégagement gazeux. Quant tout fut fini, le gaz fut transporté sur le mercure, et, à l'aide du pyrogallol et de la potasse, on put se convaincre de la présence de l'oxygène.

On voit donc que cette décomposition des sels d'oxycobaltiaque, en présence du bioxyde de plomb, est tout-à-fait comparable à celle qui s'effectue lorsqu'on met de l'eau oxygénée en contact avec de l'oxyde d'argent, du sesquioxyde de thallium, ou même de l'oxyde puce.

Pour interpréter la production du sel décammonié, nous avons le choix entre les réactions (III) et (IV). Bien que la première, en raison de sa simplicité, semble la plus probable, certaines circonstances militent plutôt en faveur de la seconde. En effet, suivant la première hypothèse, la totalité du cobalt doit passer dans la solution à l'état de sel roséocobaltique, tandis que d'après l'équation (IV) une partie échapperait à cette transformation, et, se suroxydant au contact du bioxyde, resterait mélangée à l'excès de ce dernier.

J'ai examiné, à ce point de vue, le résidu de plusieurs opérations et j'ai pu constater qu'il s'y trouve toujours un peu de cobalt, et en proportion d'autant plus forte qu'il s'est formé plus de sel roséocobaltique. Nous admettrons donc que ce dernier se produit suivant la réaction (IV) (1).

Propriétés de l'azotate d'oxycobaltiaque.— On voit, d'après l'exposé précédent, que les propriétés des dissolutions ammoniocobaltiques s'expliquent très-facilement en admettant que le sel d'oxycobaltiaque formé au commencement, se dédouble suivant les circonstances en sel lutéo ou roséocobaltique.

Il restait à soumettre cette hypothèse à une vérification expérimentale, c'est-à-dire à examiner la manière dont se comportent les sels oxycobaltiques cristallisés avec le bioxyde de plomb. A cet effet, je préparai une certaine quantité d'azotate d'oxycobaltiaque. Pour cela, je faisais dissoudre dans une faible quantité d'eau, des poids égaux de nitrate de cobalt et de nitrate d'ammoniaque, et je décantais la liqueur un grand nombre de

(1) Dans tout ce qui précède nous avons adopté pour les sels d'oxycobaltiaque la formule $[\text{CoO}. 5\text{AzH}^3. \text{X}^2]$ de M. Frémy. D'après Gibbs l'azotate aurait au contraire la composition $[\text{CoO}^3. 4\text{AzH}^3. \text{Az}^2\text{O}^5] + 2\text{H}^2\text{O}$ (Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch. 4.790). Il est évident que l'adoption de la formule de Gibbs ne changerait en rien le sens des équations données plus haut.

fois. Bientôt le sel cherché se déposait en petits prismes brun olive qu'il suffisait d'essorer à la trompe, de laver à l'ammoniaque concentrée et de faire sécher par une exposition de quelques heures sur de la chaux vive. D'autres fois une dissolution d'azotate de cobalt était additionnée de son volume d'ammoniaque (le précipité qui se forme d'abord se redissout presque instantanément) et le tout abandonné pendant 24 heures dans un vase à précipiter imparfaitement couvert. Il se déposait ainsi sur les parois du verre des prismes noirs souvent assez volumineux. Cette dernière manière d'opérer n'est d'ailleurs recommandable que par les froids de l'hiver.

On sait que l'azotate d'oxycobaltiaque est décomposé par l'eau froide avec dégagement d'oxygène. D'après M. Frémy, on obtiendrait ainsi des liqueurs brunes dont la coloration serait due à la présence d'un sel fusco-baltique. C'est en effet ce qui arrive en présence d'une faible quantité d'eau, mais un grand excès de ce liquide détermine la séparation d'un précipité vert qui ne se redissout plus ultérieurement.

Si l'on chauffe, il continue à se dégager de l'ammoniaque et de l'oxygène, et il ne reste plus que des flocons bruns d'oxyde de cobalt.

L'azotate d'oxycobaltiaque ne se dissout pas dans une solution de nitrate d'ammoniaque, et à froid il n'y a pas de décomposition.

Vient-on à chauffer, le résultat final est une dissolution de nitrate cobalteux.

Chauffé avec de l'eau et du bioxyde de plomb, l'azotate d'oxycobaltiaque ne fournit aucun sel ammoniocobaltique.

Mais, si l'on remplace l'eau par de l'ammoniaque aqueuse, on obtient du nitrate roséocobaltique.

Enfin, si l'on ajoute du nitrate d'ammoniaque, il se forme en même temps du nitrate lutéocobaltique, et en quantité d'autant plus forte qu'il y a plus de sel ammoniacal (1).

Nous pouvons donc admettre définitivement que : dans une solution ammoniacale de cobalt, les sels roséo et lutéocobaltiques se forment aux dépens des sels d'oxycobaltiaque.

(1) *a.* Les proportions 1 p. azotate oxycobaltique, 6 p. nitrate d'ammoniaque, 4 p. oxyde puce de plomb, 40 p. eau, 60 p. ammoniaque ont donné du nitrate lutéocobaltique presque exempt du sel roséocobaltique correspondant.

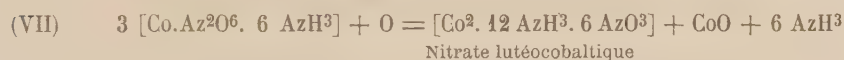
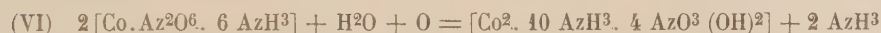
b. L'oxyde de plomb, qui constituait le résidu, fut examiné dans les deux cas. En l'absence du nitrate d'ammoniaque, il contenait du cobalt; on n'en trouva pas du tout lors de l'emploi d'une grande quantité de ce sel, ce qui confirme l'équation (IV) donnée plus haut pour le mode de formation des sels roséocobaltiques.

Nouvelle analogie entre les combinaisons ammoniochromiques et ammoniocobaltiques. — Nous avons vu, dans la première partie, que les sels lutéo et roséocobaltiques se produisent tout aussi bien lorsque, supprimant tout contact avec l'air extérieur, on effectue la réaction dans l'hydrogène. L'expérience suivante tend à montrer, qu'en pareil cas, il ne se forme pas de sels d'oxycobaltiaque.

Une solution d'azotate de cobalt fut additionnée de la quantité habituelle d'ammoniaque et divisée en deux parties : l'une d'elles fut chauffée immédiatement avec du bioxyde de plomb, l'autre fut préalablement exposée à l'air jusqu'à oxydation complète. Or, dans les deux cas, il se fit du nitrate lutéocobaltique (malgré l'absence de nitrate d'ammoniaque); mais, dans le second, on en obtint à peu près un poids double. Si le bioxyde agissait absolument comme l'oxygène de l'air, ces deux poids auraient dû être égaux, le mode opératoire ayant été d'ailleurs le même pour les deux expériences. Il faut donc admettre que, dans le premier cas, l'action du bioxyde de plomb s'est exercée directement sur le sel de protoxyde de cobalt ou plutôt sur sa combinaison ammoniacale:



et on peut dès lors représenter ces réactions par les formules suivantes:



Tandis que, dans le cas de l'azotate, il se fait beaucoup de sel lutéocobaltique suivant l'équation (VII), le chlorure de cobalt se transforme surtout en chlorure roséocobaltique suivant l'une des deux équations (V) et (VII). Ici encore la production des sels lutéocobaltiques est favorisée par l'emploi d'un excès de sel ammoniacal, ce qui peut se représenter par l'équation:

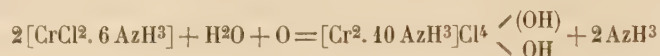


Toutes ces réactions doivent s'effectuer sans dégagement de gaz; on observe en effet, que l'effervescence causée par le contact de l'oxyde puce est proportionnelle au degré d'oxydation de la solution.

Les sels ammoniochromiques, dont l'étude a été faite avec soin par M. Jörgensen, se forment en vertu de réactions tout-à-fait analogues (1).

(1) L. M. Jörgensen. J. für prakt. Chem. (2) 25. — Bericht. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 1882.

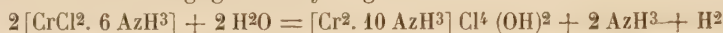
Ainsi, par une oxydation rapide le chlorure chromeux se change en chlorure chromique décammonié d'après la formule :



Chlorure chromeux ammoniacal

Chlorure rhodochromique basique

Mais cette réaction peut avoir lieu sans le concours des agents oxydants, et dans ce cas il se dégage de l'hydrogène :

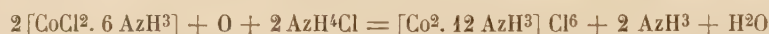


Chlorure chromeux ammoniacal

Chlorure roséochromique basique

Hydrogène

équation qui est tout-à-fait comparable à celle donnée plus haut (VIII) :



Chlorure ammoniocobalteux

Chlorure lutéocobaltique

Eau

En définitive, je conclurai des faits qui viennent d'être exposés que les sels cobaltiques déca et dodécammoniés se forment :

1° Lorsqu'on décompose les sels d'oxycobaltiaque par l'oxyde puce de plomb.

2° Par oxydation directe des sels ammoniocobalteux.

3° Il se forme en outre des sels lutéocobaltiques dans le dédoublement des sels roséocobaltiques neutres en solution ammoniacale.

PRÉPARATION DE QUELQUES SELS AMMONIOCOBALTIQUES

L'étude des faits qui sont relatés dans l'exposé précédent, m'a amené à adopter, pour plusieurs sels, des méthodes nouvelles de préparation qui, outre qu'elles donnent un résultat certain, se recommandent par la simplicité et la rapidité de l'exécution. Je crois qu'il ne sera pas inutile de les indiquer ici.

Chlorure lutéocobaltique. — $[\text{Co}^2. 12 \text{ AzH}^3] \text{Cl}^6$

On prend :	Chlorure de cobalt	30 gr.
	Chlorure d'ammonium	60 gr.
	Ammoniaque concentrée . . .	240 ^{cc}
	Eau	120-150 gr.
	Oxyde puce de plomb	60 gr.

Les deux chlorures sont dissous dans l'eau, et, après refroidissement complet, on ajoute l'ammoniaque. On oxyde complètement cette liqueur, soit en y faisant passer un courant d'air pendant 20 minutes, soit par une série de décantations successives, le tout à une température aussi basse que possible. Par les chaleurs de l'été, il est nécessaire de refroidir à 0° pendant le passage du courant d'air. Le liquide brun est chauffé

avec le bioxyde de plomb dans un ballon assez spacieux ou dans une capsule, on filtre après cinq minutes d'ébullition, on jette sur le magma environ 100-150 gr. d'eau et on laisse cristalliser. Le sel est essoré et lavé une ou deux fois à l'eau froide. Ainsi obtenu, il constitue de petits cristaux jaune orangé rarement bien formés. Le sel est purifié par cristallisations successives dans l'eau chaude. L'eau ammoniacale fournit, lorsqu'on la précipite par son volume d'acide chlorhydrique, une nouvelle quantité de sel qui, si l'on a bien opéré, est d'un jaune pur; on le purifie à part avec le produit d'opérations précédentes.

Ce procédé donne un rendement voisin de 80 0/0 de la quantité de chlorure de cobalt employé.

Nitrate lutéocobaltique. — $[\text{Co}^2 \text{ 12 AzH}^3] \text{ 6 AzO}^3$

Ce sel étant moins soluble que le précédent, il faut opérer en liqueur plus étendue. On prend :

Azotate de cobalt.....	30 gr.
Azotate d'ammoniaque.....	60 gr.
Eau	250 gr.
Ammoniaque	240 cc
Oxyde puce de plomb	60 gr.

On procède d'abord comme pour le chlorure. Lorsque l'absorption de l'air a été suffisante, il se précipite de l'azotate d'oxycobaltique au sein de la liqueur brune. Sans se préoccuper de ce dernier, on chauffe avec l'oxyde de plomb et, après filtration on lave le magma avec 150 gr. d'eau. Ainsi obtenu, ce sel est presque pur du premier jet.

Chlorure purpuréocobaltique. — $[\text{Co}^2. \text{ 10 AzH}^3] \begin{matrix} < \text{Cl}^4 \\ < \text{Cl}^2 \end{matrix}$

Les proportions à employer sont les suivantes :

Chlorure de cobalt	} $\approx$ 25 gr.
Chlorure d'ammonium	
Bioxyde de plomb	
Ammoniaque	150cc
Eau q.s. pour faire	500cc

Les chlorures ayant été dissous dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque, et, sans oxyder la liqueur à l'air, on chauffe avec l'oxyde puce. Après filtration on laisse refroidir; la liqueur, d'un beau rouge groseille foncé, est additionnée de son volume d'acide chlorhydrique étendu préalablement du tiers de son poids d'eau, et chauffée au bain-marie. Le chlorure purpuréocobaltique se dépose bientôt en petits octaédres très-bien constitués. L'eau-mère contient du chlorure lutéocobaltique.

Sulfate neutre roséocobaltique. — $[\text{Co}^2. \text{ 10 AzH}^3] \text{ 3 SO}^4 (\text{2H}^2\text{O}) + \text{3 H}^2\text{O}$

On fait dissoudre 30 gr. de sulfate de cobalt dans le double de son poids d'eau et on ajoute 100 gr. d'ammoniaque concentrée. Aussitôt on chauffe avec 50 gr. de bioxyde de plomb. Après filtration on obtient une liqueur rouge groseille qui contient des

sulfates roséo et lutéocobaltiques. Celui-ci se dépose en grande partie lorsqu'on abandonne la liqueur à elle-même pendant environ 24 heures. On sépare par filtration la liqueur surnageante et on l'additionne avec précaution d'acide sulfurique concentré. Au bout d'une nouvelle période de 24 heures, le sulfate roséocobaltique s'est complètement déposé en petits prismes quadratiques tronqués sur les angles. On lave le sel à l'eau froide. L'eau-mère acide évaporée au bain-marie peut donner une nouvelle quantité de cristaux, mais peu nets et mélangés de sulfate double de nickel et d'ammonium si le sel de cobalt était impur.

Nitrate roséocobaltique. — $[\text{Co}^2. 10 \text{ AzH}^3] (2 \text{ H}_2\text{O}) 6 \text{ AzO}^3$

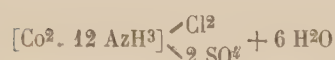
30 gr. de nitrate de cobalt sont dissous dans deux fois leur poids d'eau additionnée de 100^{cc} d'ammoniaque, et la liqueur chauffée immédiatement avec 50 gr. de bioxyde de plomb. La solution est filtrée dès qu'elle atteint l'ébullition, puis abandonnée à elle-même pendant 24 heures. Il se dépose au bout de ce temps des lames tétraogonales de nitrate lutéocobaltique. L'eau-mère est additionnée, avec précaution, d'acide nitrique à 1.36 en évitant toute élévation de température. On recueille, au bout de quelques heures, la poudre rouge brique qui s'est précipitée, et on la lave à l'alcool. Pour la purifier, on la dissout dans la plus petite quantité possible d'eau ammoniacale, et on précipite de nouveau par l'acide azotique ; on lave à l'acide azotique étendu, puis à l'alcool et on fait sécher à l'air libre.

Nitrate purpuréocobaltique. — $[\text{Co}^2. 10 \text{ AzH}^3] 6 \text{ AzO}^3$

Ce sel s'obtient facilement en faisant bouillir le précédent avec de l'acide azotique étendu, lavant à l'eau, puis à l'alcool et faisant sécher à l'étuve.

TROISIÈME PARTIE

CHLOROSULFATE LUTÉOCOBALTIQUE



Ce sel se produit lorsqu'on mélange des solutions de sulfate de soude et de chlorure lutéocobaltique, ou inversement, de chlorure de sodium et de sulfate lutéocobaltique. La cristallisation est presque immédiate si la concentration est suffisante; dans le cas contraire, le sel se dépose lentement en prismes jaunes d'une grande netteté.

Il est plus simple de le préparer directement en partant des sels cobalteux. A cet effet, on mélange des poids de chlorure de cobalt et de sulfate d'ammonium tels, que le rapport de l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique soit égal à $\frac{\text{SO}^4}{\text{Cl}}$. Il est évident qu'on peut prendre inversement du sulfate de cobalt et du chlorure d'ammonium. On opère ensuite comme pour la préparation du chlorure et du nitrate.

Ce sel a une telle tendance à la cristallisation qu'il se dépose constamment avec le chlorure, si pour la préparation de ce dernier on fait usage de matières premières contaminées par un peu d'acide sulfurique. Il constitue alors des cristaux jaune orangé très réguliers et qui, dans un cas, avaient plus d'un centimètre dans une de leurs dimensions.

Soumis à l'analyse, après dessiccation à l'air libre, ces cristaux ont donné les résultats suivants :

(I)	0 ^{sr} 5669	de matière	ont fourni	0 ^{sr} 0955	de cobalt.....	d'où Co = 16.66 0/0
(II)	0.3906	—	—	0.1633	de chlorure d'argent.	— Cl = 10.34 0/0
(III)	0.1976	—	—	0.0822	—	— Cl = 10.27 0/0
(IV)	0.2347	—	—	0.06885	d'ammoniaque.....	— Az = 24.15 0/0
(V)	0.2332	—	—	0.06842	—	— Az = 24.16 0/0
(VI)	0.3276	—	—	0.09605	—	— Az = 24.14 0/0

Enfin (VII) 2^{sr}.9628 de sel, chauffés à l'étuve à 100°, ont perdu 0^{sr}.4758 d'eau de cristallisation, d'où H²O = 16.05 0/0.

Calculé pour		Trouvé						
$[\text{Co}^2. 12 \text{ AzH}^3] \begin{matrix} \swarrow 2 \text{ SO}^4 \\ \searrow \text{Cl}^2 \end{matrix} + 6 \text{ H}^2\text{O}$		I	II	III	IV	V	VI	VII
Co	17.02	16.66	»	»	»	»	»	»
Cl	10.24	»	10.34	10.27	»	»	»	»
Az	24.24	»	»	»	24.15	24.16	24.14	»
H ² O	15.58	»	»	»	»	»	»	16.05

Ce sel est donc identique à celui que Krok a obtenu en faisant passer un courant de chlore dans de l'iodosulfate lutécobaltique (1) et qui ne se forme qu'avec difficulté lorsqu'on mélange molécules égales de chlorure et de sulfate lutécobaltiques (Schiff, loc. cit). Gibbs et Genth au contraire, n'avaient pas pu obtenir un produit de composition constante, et ils admettaient que le chlorure et le sulfate étant isomorphes, peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions.

Le chlorure lutécobaltique appartenant au type clinorhombique, d'après les dernières déterminations de Klein (2), il importait de savoir quelle est la forme primitive du chlorosulfate.

Ce sel cristallise dans le système tétragonal. Sa forme est celle d'un prisme surmonté de deux octaèdres placés sur les angles, et dont l'un n'ayant été trouvé que sur la moitié de ces angles, doit être considéré comme hémiedre.

Voici le tableau des angles du cristal :

Angles	Mesurés	Calculés
a sur p	133° 23'	»
$\frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}$ sur p	115° 23'	»
$\frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}$ sur $\frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}$	129° 14'	»
$\frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}$ sur a	162° 00'	»
$\frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}$ sur m	129° 40'	129° 42'
a sur m	120° 55'	120° 52'
a sur a	86° 47'	86° 46'
(au-dessus de la base)		

(1) Acta Universit. Lund. 1870.

(2) F. Rose. Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Les dimensions (1) de la forme primitive sont: $\frac{h}{b} = \frac{1.4964}{1}$ et la notation est: $m, p, a, \frac{1}{2} a \frac{1}{2}$.

Les formes les plus habituelles sont représentées par les figures 1 à 7.

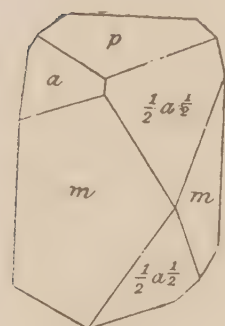


Fig. 1.

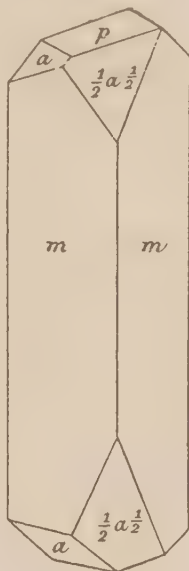


Fig. 2.

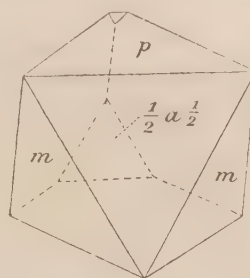


Fig. 3.

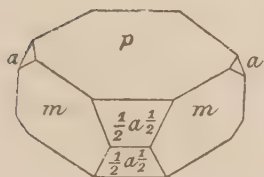


Fig. 4.

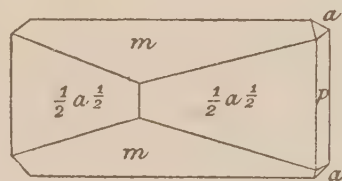


Fig. 5.

Lorsque le sel est dissous dans l'eau chaude et qu'on abandonne au refroidissement, on obtient des cristaux aciculaires souvent très-longs, dont quatre angles sont modifiés par les faces de l'octaèdre a , les quatre autres portant les troncatures hémédriques $\frac{1}{2} a \frac{1}{2}$ (Fig. 1 et 2). La forme raccourcie (Fig. 4) n'est pas rare; mais plus fréquemment les faces hémédriques deviennent prépondérantes (Fig. 5 et 3) et souvent le cristal prend l'apparence d'un cubo-tétraèdre (Fig. 3).

(1) L'étude cristallographique a été faite en commun avec M. Wohlgemuth, directeur de l'Ecole professionnelle de l'Est, chargé d'un cours à la Faculté des sciences. Qu'il reçoive ici l'hommage de ma plus vive gratitude.

Sur tous ces cristaux, l'octaèdre a ne se montrant jamais dans la zone qui comprend les faces $\frac{1}{2}a\frac{1}{2}$, la symétrie de l'ensemble est celle du système orthorhombique.

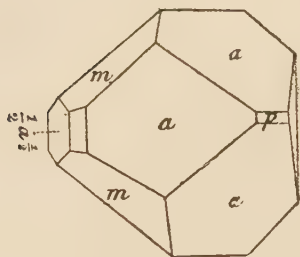


Fig. 6.

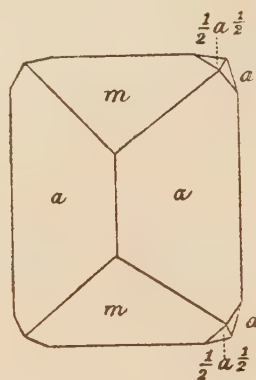


Fig. 7.

Les cristaux 6 et 7 ont un aspect tout différent; ils ont été obtenus, mélangés de chlorure lutécobaltique, dans certaines opérations où les matières premières contenaient un peu de sulfate. Dans la figure 7, qui rappelle les cristaux de célestine, les troncatures a sont au complet, mais très-inégalement développées; enfin, la figure 6 représente l'octaèdre a avec ses quatre faces à peu près égales, ce qui n'arrive qu'exceptionnellement.

Dans certaines cristallisations, j'ai eu la bonne fortune de trouver des lames minces, qui ont été soumises à l'examen optique, grâce au concours obligeant de M. Thoulet, professeur à la Faculté des sciences.

Or, si la symétrie extérieure du cristal est celle du système tétragonal, les propriétés physiques ne s'accordent au contraire qu'avec l'hypothèse d'un corps biaxe. Le chlorosulfate lutécobaltique paraît peu biréfringent. Examiné dans l'huile à l'aide d'un objectif à immersion, il ne laisse voir que les deux systèmes d'anneaux les plus voisins du centre des lemniscates. Les axes optiques sont très-écartés, et l'une de leur bissectrices coïncide avec l'axe qui joint les faces p du cristal. Enfin les cristaux de ce sel ne présentent pas de dichroïsme sensible.

Le sel qui nous occupe cristallise donc probablement sous une de ces formes limite qui établissent le passage entre deux systèmes cristallins voisins.

Son prisme fondamental pourrait être orthorhombique, et sa base différer assez peu du carré pour que la légère variation d'angles qui en résulte ne puisse être saisie au goniomètre.

Rappelons à ce sujet que le sulfate lutéocobaltique dont l'étude a été faite par DANA, est orthorhombique, mais que sa forme primitive se rapproche de celle d'un prisme tétragonal.

En effet, les dimensions des 3 axes sont (1) :

$$a : b : c = 1 : 1.03 : 1.539$$

Le chlorosulfate lutéocobaltique est très-peu soluble dans l'eau froide, mais davantage à chaud : il cristallise avec la plus grande facilité, et est plus stable que le chlorure et le nitrate. Évaporé au bain-marie, il ne s'altère pas sensiblement : il se détruit cependant par une longue ébullition.

D'après Krok, ce sel perd son eau de cristallisation à la température ordinaire, cependant les cristaux que j'ai eus à ma disposition n'étaient pas efflorescents. Exposés sur l'acide sulfurique, ils deviennent rapidement opaques tout en conservant leur forme ; chauffés à l'étuve, ils se délitent en se réduisant en une poudre de couleur chair qui reprend une couleur jaune clair par le refroidissement. Chauffés à 100°, ils perdent complètement leur eau de cristallisation ; à 120° il commence à se dégager de l'ammoniaque, mais à 255° cette décomposition n'est pas encore bien profonde.

Le chlorure lutéocobaltique résiste encore mieux à l'action de la chaleur sèche : porté à la température de 255° dans un bain de paraffine, il n'a subi aucune altération.

Le chlorosulfate, préparé par une des méthodes indiquées plus haut, se comporte comme celui de Krok en présence des réactifs suivants : Chromate neutre de potassium. — Bichromate de potassium. — Oxalate d'ammoniaque. — Phosphate disodique. En outre, avec le bromure de potassium ou l'acide bromhydrique, il donne un précipité cristallin composé d'octaèdres microscopiques, probablement du bromosulfate ; avec l'iodure de potassium, de petits cristaux octaédriques d'iodosulfate.

, (1) Gibbs et Genth, mémoire déjà cité.

PERMANGANATE LUTÉOCOBALTIQUE



Lorsqu'à une solution froide de chlorure lutéocobaltique, on ajoute du permanganate de potasse en excès, il se dépose aussitôt un précipité pulvérulent d'un violet noir, presque insoluble à froid, un peu plus soluble dans l'eau chaude, mais avec décomposition partielle. Filtrée et abandonnée à elle-même, l'eau-mère laisse souvent déposer, au bout de quelques heures, de rares cristaux isolés, aplatis, noirs, de la forme d'un hexagone régulier, qui se distinguent du précipité violet par une solubilité plus grande.

Telle est la réaction qui se produit lorsque les deux sels ont été mélangés dans les proportions de une molécule du premier pour six molécules du second.

Lorsqu'au contraire le chlorure a été employé en excès (2, 3, 4 mol. de chlorure pour 6 mol. de permanganate), le résultat est bien différent. Le précipité violet noir n'apparaît que si la concentration est assez grande, mais bientôt il se redissout dans le liquide et, au bout de quelques heures, on trouve à sa place une abondante cristallisation du corps hexagonal cité plus haut. Celui-ci se dépose invariablement par le refroidissement, si l'on a opéré à chaud, quelle que soit, d'ailleurs, la quantité de permanganate mise en expérience.

L'analyse m'ayant appris que les deux sels ainsi obtenus sont absolument différents, nous allons les examiner successivement.

Pour préparer le corps pulvérulent noir, on mélange des solutions saturées à froid des deux composants. Le précipité, très-ténu, est essoré à la trompe au moyen d'un entonnoir dont la douille est garnie d'une petite bourre de coton-poudre. Cette manière de recueillir les précipités de permanganates est celle qui m'a paru préférable : au commencement, je me servais de coton de verre ou d'amiante, mais ces substances ont un inconvénient ; presque toujours quelques filaments sont entraînés par le liquide, et le précipité lui-même n'en est presque jamais exempt. Après lavage à l'eau froide, le précipité est redissous dans de l'eau à 80° et la solution est abandonnée au refroidissement. Il se dépose ainsi des cristaux microscopiques noirs, qu'on lave à l'eau et qu'on fait sécher sur l'acide sulfurique.

L'analyse a montré que ce corps est du permanganate lutéocobaltique.

Voici, en effet, les résultats fournis par l'expérience :

(I)	0 ^{gr} .2629	de matière	ont donné	{ 0.1300 de sulfure de manganèse d'où Mn = 31.26 0/0
				{ 0.0301 de cobalt..... — Co = 11.44 0/0
(II)	0 ^{gr} .3510	—	—	0.1748 de sulfure de manganèse. — Mn = 31.48 8/0
(III)	0 ^{gr} .3090	—	—	0.06035 d'ammoniaque..... — Az = 16.08 0/0
(IV)	0 ^{gr} .2808	—	—	0.05652 — — — Az = 16.19 0/0
(V)	0 ^{gr} .7187	—	—	0.2446 d'eau..... — H = 3.73 0/0
(VI)	0 ^{gr} .4305	—	—	0.1360 — — — H = 3.50 0/0
(VII)	0 ^{gr} .3682	—	ont oxydé	0.6552 d'acide oxalique,..... — O = 36.34 0/0

Calculé pour		Trouvé						
[Co ² . 12 AzH ³] 6 MnO ⁴		I	II	III	IV	V	VI	VII
Co.....	11.39	11.44	»	»	»	»	»	»
Mn.....	31.85	31.26	31.48	»	»	»	»	»
Az.....	16.21	»	»	16.08	16.19	»	»	»
H.....	3.47	»	»	»	»	3.73	3.50	»
O.....	37.06	»	»	»	»	»	»	36.34
Total.....	99.98							

Pour préparer le permanganate lutéocobaltique, le procédé suivant est bien plus avantageux. On mélange des dissolutions concentrées et chaudes de 1 mol. de chlorure lutéocobaltique et de 12 mol. de permanganate de potasse. Par le refroidissement, il se fait une cristallisation assez abondante, qui consiste en un mélange de permanganate lutéocobaltique et du corps hexagonal violet. On lave à l'eau froide pour se débarrasser de ce dernier, le permanganate presque insoluble reste comme résidu, il suffit de le faire recristalliser.

Propriétés. — Le permanganate lutéocobaltique constitue de petits cristaux noirs, quelquefois assez brillants et qui, vus au microscope, sont complètement opaques. Ils ont généralement l'aspect d'octaèdres réguliers, souvent emboîtés les uns dans les autres, et dont les faces sont quelquefois creuses, comme cela arrive pour l'oxydure de cuivre. D'autres fois ils sont allongés et ont l'apparence du prisme à base carrée, modifié par des troncatures octaédriques placées sur les angles, enfin, plus fréquemment ils ont simplement la forme d'un cube. D'après cela ces cristaux appartiendraient soit au système régulier, soit au système quadratique.

Lorsqu'on examine au microscope le précipité de permanganate lutéocobaltique obtenu à froid, on voit qu'il est constitué par des cristallites ou étoiles à 3, 4, 5 ou 6 branches; on observe aussi des arborisations qui rappellent celles du sel ammoniac.

Ce sel est presque insoluble à froid, ce qui permet de le purifier très facilement. Ainsi 100^{cc} d'eau à 0° n'en dissolvent que 0 gr. 072 (1) et à 15° cette solubilité n'est guère plus grande. A chaud, il s'en dissout une proportion très-notable; la solution cristallise abondamment par le refroidissement, et les cristaux obtenus ont une forme d'autant plus simple que l'abaissement de température s'est fait plus rapidement.

La solution de permanganate lutéocobaltique est de couleur violette et se conserve assez longtemps à l'obscurité; à la lumière, elle s'altère plus vite que celle du permanganate de potasse.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on fait recristalliser ce sel, il faut opérer avec beaucoup de précautions, et ne pas dépasser la température de 70° à 80°. Si on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, il y a une perte considérable: il se dépose un mélange d'oxydes de cobalt et de manganèse, et il se dégage de l'ammoniaque. Si on évapore au bain-marie, on obtient des pseudomorphoses du sel primitif qui ont entièrement perdu leur solubilité.

Le permanganate lutéocobaltique est un corps explosif. Lorsqu'on chauffe la poudre dans un tube, elle se décompose brusquement avec incandescence et, si l'on opère sur le corps cristallisé, cette réaction est accompagnée d'une détonation assez forte pour que le tube soit projeté. L'expérience serait dangereuse si on l'effectuait sur plus de quelques décigrammes de matière.

Il se dégage, en pareil cas, de l'ammoniaque et peut-être aussi de l'azote ou un oxyde d'azote, et il reste un mélange d'oxydes très-divisés.

Chauffé graduellement à l'étuve, il détone subitement à une température supérieure à 100°. Sous le choc du marteau, la poudre ou les cristaux détonent, quelquefois même avec violence.

La pulvérisation de ce produit doit se faire avec précaution; elle est souvent accompagnée de petites crépitations.

Ce sel jouit d'ailleurs de toutes les propriétés oxydantes des permanganates.

Voici quelques autres réactions que présente ce corps.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose avec dégagement de lumière, et le transforme en un mélange de chlorure de manganèse et de chlorure lutéocobaltique.

(1) Cette solubilité a été déterminée en décolorant par de l'acide oxalique titré une solution saturée du sel.

Il est remarquable de voir le groupement $[\text{Co}^2. 12 \text{ AzH}^3]$ subsister dans une réaction aussi énergique.

Les acides sulfureux, oxalique agissent d'une manière analogue; dans les deux cas l'action réductrice ne se porte nullement sur le sesquioxyde de cobalt.

Vu sa stabilité relative, ce sel devait pouvoir s'obtenir par la méthode générale qui sert à préparer les permanganates. En effet, quand on fait digérer du permanganate d'argent avec du chlorure lutécobaltique, la solution filtrée donne par le refroidissement des octaèdres identiques à ceux que produit le permanganate de potasse.

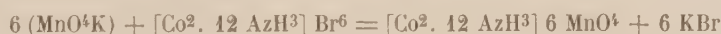
Enfin ce permanganate a la plus grande tendance à former des sels doubles. C'est ainsi qu'il se combine au chlorure, au bromure, au sulfate et à l'azotate lutécobaltiques. Ces composés sont tous cristallisables et plus solubles que les corps générateurs.

Parmi ces combinaisons j'ai étudié plus spécialement les deux premières, et je vais maintenant faire leur histoire.

BROMOPERMANGANATE LUTÉCOBALTIQUE



Lorsqu'on fait réagir à froid du permanganate de potasse sur du bromure lutécobaltique dans les proportions de l'équation :



tout se passe comme dans le cas du chlorure, et il se précipite du permanganate lutécobaltique sous la forme d'une poudre noire violacée. Mais lorsque les dissolutions ont été mélangées à chaud, elles déposent, par le refroidissement, des cristaux de deux espèces différentes. Outre les petits octaèdres noirs du sel décrit précédemment, on remarque au microscope des lamelles aplaties, à contour hexagonal, translucides, et d'une couleur rose sous une mince épaisseur.

Pour obtenir ce nouveau corps à l'état de pureté, on effectue une double décomposition entre 6 mol. de permanganate de potasse et 2 mol. de bromure lutécobaltique.

On dissout ce dernier dans la plus petite quantité possible d'eau à 80°, et on mêle avec la solution également concentrée du permanganate. On

Nous verrons bientôt que ce sel complexe est loin d'être le seul en son genre.

Propriétés. — Le brompermanganate lutéocobaltique apparaît au microscope sous la forme de petits cristaux aplatis, à contour hexagonal d'une grande netteté. Mesurés à l'aide d'un microscope à platine tournante, ces hexagones n'ont laissé voir que des angles de 120°, ce qui permet de supposer que la forme primitive est le prisme fondamental du système sénnaire. Quoique ces cristaux soient souvent d'une régularité parfaite, ils s'allongent fréquemment suivant une direction quelconque et offrent l'apparence de sections rhombiques. Vus par transparence, ces cristaux sont d'un rouge rosé qui, pour une plus grande épaisseur, passe au brun.

Vus en masse et par réflexion, ils paraissent noirs. Ces lamelles sont généralement d'un éclat médiocre; cependant, obtenues en présence d'un excès de bromure lutéocobaltique, elles sont très-brillantes. Leur poudre a une couleur qui rappelle celle de la murexide.

Le brompermanganate lutéocobaltique est beaucoup plus soluble que chacun de ses deux composants; sa stabilité est aussi plus grande. Il est remarquable que sa solution ne se décompose qu'avec assez de lenteur à l'ébullition; évaporée au bain-marie, elle reproduit même, par le refroidissement, les cristaux primitifs.

Chauffé à l'étuve à 50°, il ne s'altère pas. Au-delà de cette température, il se décompose graduellement et, après quelques heures de chauffe, on ne dissout plus qu'un peu de bromure lutéocobaltique, tandis qu'il reste un résidu noir.

Chauffé brusquement, il décrépité avec violence et détone moins fortement que le permanganate. Il ne fait pas explosion sous le choc du marteau comme ce dernier; à peine fait-il entendre quelques crépitations lorsqu'on le frotte avec un corps dur.

CHLOROPERMANGANATE LUTÉOCOBALTIQUE



Ce sel, quoique identique au précédent, sous le rapport de la constitution, en diffère beaucoup par son peu de stabilité. On ne peut plus l'obtenir, comme le dérivé bromé, en traitant le permanganate de potasse par un excès de chlorure lutéocobaltique; dans ces conditions, il se forme un sel plus complexe dont nous allons faire l'étude tout à l'heure.

Pour le préparer, on combine directement le chlorure et le permanganate lutéocobaltiques, ce qui ne peut se faire qu'en présence d'un grand excès de chlorure et en liqueur très-concentrée.

4 grammes (environ 8 mol.) de chlorure lutéocobaltique sont dissous dans 65 à 70° d'eau chaude; puis on y ajoute 1 gramme (environ 1 mol.) de permanganate lutéocobaltique préalablement pulvérisé. En agitant, on parvient à obtenir une solution complète. Aussitôt, on filtre le plus rapidement qu'il est possible sur une petite bourre de fulmi-coton peu serrée, et la solution d'un violet noir très-intense laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux hexagonaux qu'on laisse se développer environ pendant 6 heures.

Au bout de ce temps on filtre, les cristaux sont essorés complètement à la trompe, on ajoute une petite quantité d'eau froide strictement suffisante pour déplacer l'eau-mère et finalement on fait sécher sur l'acide sulfurique ou dans une étuve chauffée à 50°.

Ainsi préparé le sel a donné à l'analyse les nombres suivants (1) :

(I)	0.2230	de matière	ont donné	0.06417	d'ammoniaque.....	d'où	Az = 23.69 0/0
(II)	0.2165	—	—	0.06375	—	—	Az = 24.24 0/0
(III)	0.2416	—	—	0.07012	—	—	Az = 23.90 0/0
(IV)	0.6171	—	—	0.2999	d'eau.....	—	H = 5.39 0/0
(V)	0.2040	—	—	0.1715	de chlorure d'argent..	—	Cl = 20.78 0/0
(VI)	0.3271	—	—	0.2714	—	—	Cl = 20.51 0/0

Calculé pour		Trouvé					
$[\text{Co}^2. 12 \text{ AzH}_3] \begin{matrix} \nearrow \text{Cl}^4 \\ \searrow 2\text{MnO}_4 \end{matrix}$		I	II	III	IV	V	VI
Az.....	23.93	23.69	24.24	23.90	,	,	,
H.....	5.12	,	,	,	5.39	,	,
Cl.....	20.24	,	,	,	,	20.78	20.51

Ainsi ce nouveau sel ne diffère du précédent que par la substitution de 4 atomes de chlore à 4 atomes de brôme.

Sa couleur et sa cristallisation se confondent avec celles du bromopermanganate. Il constitue de petites lamelles noires qui, vues au microscope par transparence, paraissent rouges ou brunes suivant leur épaisseur. Une ou deux fois, au lieu des hexagones aplatis qu'on observe d'habitude.

(1) Les analyses accusent un léger excès de chlore : on se trouve en effet dans l'impossibilité d'obtenir un sel rigoureusement pur.

j'obtins des cristaux d'une épaisseur sensible, d'apparence rhombique, noirs et ternes.

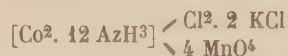
Ces cristaux sont toujours très-petits, comme tous ceux des autres dérivés permanganiques.

Le chlorpermanganate est décomposé par l'eau froide avec la plus grande facilité; il perd ainsi du chlorure et le permanganate reste comme résidu.

Le peu de stabilité de ce sel rend sa préparation très-délicate, aussi importe-t'il de se conformer exactement aux indications que j'ai données plus haut. Le chlorpermanganate se dissout sans décomposition dans une solution concentrée de chlorure lutéocobaltique.

Chauffé à 50° il ne s'altère pas; au-delà il se décompose, mais graduellement et sans détonation, si l'élévation de température est lente. Chauffé brusquement il détone, enfin il se comporte en tous points comme le sel bromé correspondant.

COMBINAISON DU CHLORURE DE POTASSIUM AVEC LE CHLORURE ET LE PERMANGANATE LUTÉOCOBALTQUES



Lorsqu'on mélange des solutions de permanganate de potasse et de chlorure lutéocobaltique, il se produit, ainsi que nous l'avons vu plus haut, du permanganate lutéocobaltique. Mais ce dernier sel n'est pas le seul qui se forme en pareille circonstance.

Bientôt en effet, si le chlorure est en excès, le précipité formé d'abord se redissout, et au bout de quelques heures on trouve au sein du liquide une abondante cristallisation composée de petites lames violettes de la forme d'un hexagone régulier.

Cette réaction est une des plus caractéristiques du chlorure lutéocobaltique, surtout si l'on en suit les différentes phases à l'aide du microscope. Si l'on transporte, en effet, une goutte du liquide sur le porte-objet, on n'aperçoit d'abord que des arborisations noires, assez analogues à celles du sel ammoniac. Peu d'instant après apparaissent quelques cristaux qui grossissent à vue d'œil, et au fur et à mesure qu'ils se développent, les arborisations se redissolvent: celles-ci finissent même par disparaître complètement et le champ est alors uniquement couvert de petits cristaux tabulaires, isolés, de couleur violette, et à contour hexagonal d'une grande régularité.

Pour obtenir aisément ce nouveau sel on prépare une dissolution de 3 gr. 8 (6 mol.) de permanganate de potasse dans 60^{cc} d'eau, et on ajoute 4 gr. 3 (2 mol.) de chlorure lutécobaltique préalablement dissous dans 75^{cc} du même liquide. Pour éviter toute décomposition on ne mêle les deux liquides qu'après refroidissement. La cristallisation commence aussitôt; on abandonne pendant 6 à 8 heures, puis on filtre; les cristaux violet noir sont essorés sur du fulmi-coton et séchés sur l'acide sulfurique ou dans l'étuve à 50°.

Contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, par analogie avec ce qui se passe dans le cas du bromure, le corps qui se produit dans ces conditions n'est pas un chlorpermanganate; l'analyse en effet, a montré qu'il contient du potassium, et a donné les résultats suivants:

(I)	0gr.2507	de matière	ont fourni	0gr.0285	de cobalt.....	d'où Co = 11.36 0/0
(II)	0gr.2740	—	—	0gr.0325	—	Co = 11.86 0/0
(III)	0gr.2912	—	—	0gr.1007	de sulfure de manganèse	Mn = 21.85 0/0
(IV)	0gr.2600	—	—	0gr.0893	—	Mn = 21.71 0/0
(V)	0gr.3585	—	—	0gr.1988	de chlorure d'argent.	Cl = 13.71 0/0
(VI)	0gr.2444	—	—	0gr.1349	—	Cl = 13.64 0/0
(VII)	0gr.5233	—	—	0gr.2906	—	Cl = 13.72 0/0
(VIII)	0gr.8934	—	—	0gr.4063	de chloroplatinata de potasse,	K = 7.28 0/0
(IX)	0gr.9652	—	—	0gr.4660	—	K = 7.73 0/0
(X)	0gr.3831	—	—	0gr.1072	d'eau.....	H = 3.10 0/0
(XI)	0gr.2666	—	—	0gr.05381	d'ammoniaque.....	Az = 16.62 0/0
(XII)	0gr.2917	—	—	0gr.05822	—	Az = 16.43 0/0
(XIII)	0gr.2214	—	—	0gr.04462	—	Az = 16.59 0/0

Trouvé

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Co.	11.36	11.86	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Mn.	»	»	21.85	21.71	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Cl.	»	»	»	»	13.71	13.64	13.72	»	»	»	»	»	»
K..	»	»	»	»	»	»	»	7.28	7.73	»	»	»	»
H..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	3.10	»	»	»
Az.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	16.62	16.43	16.59

$$\begin{array}{l} \text{Calculé pour :} \\ \text{Co}^2. 12 \text{ AzH}^3. 4 \text{ MnO}^4. \text{Cl}^4. \text{K}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Co} = 11.58 \\ \text{Mn} = 21.61 \\ \text{Cl} = 13.94 \\ \text{K} = 7.66 \\ \text{H} = 3.53 \\ \text{Az} = 16.50 \end{array} \right.$$

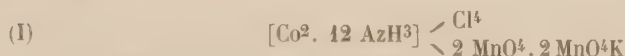
Nous nous trouvons donc en présence d'un sel triple qui contient, outre les éléments du chlorpermanganate lutéocobaltique, ceux du chlorure ou du permanganate de potassium.

En effet, la formule brute :



à laquelle l'analyse m'a conduit, peut être mise sous deux formes différentes.

D'après une première manière de voir, le sel résulterait d'une combinaison de permanganate de potasse avec du chlorpermanganate lutéocobaltique :



Dans le second cas, au contraire, ce serait une combinaison de chlorpermanganate et de chlorure de potassium :



Nous allons examiner les faits qui militent en faveur de l'une ou l'autre de ces deux hypothèses.

Si l'on considère d'abord la formule (I), on voit que le chlorpermanganate qui y figure n'est autre que celui qui a été décrit plus haut. Si donc, on traitait ce sel par du permanganate de potasse, on devrait pouvoir réaliser la combinaison triple. Or, il n'en est rien, et on n'obtient en pareil cas, que du chlorure et du permanganate lutéocobaltiques.

Si d'autre part le corps hexagonal avait la constitution représentée par la formule (I), il devrait se produire surtout en présence d'un excès de permanganate alcalin. C'est précisément le contraire qu'on observe : tandis qu'avec 6 mol. de MnO^4K et 1 mol. de chlorure lutéo, il ne se forme à peu près que du permanganate lutéocobaltique, on obtient exclusivement des lamelles violettes en doublant la proportion de chlorure.

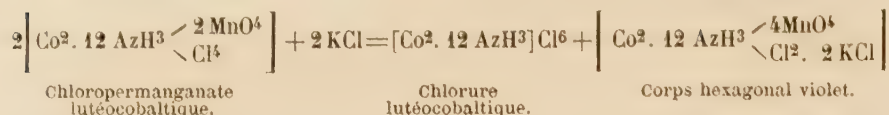
La formule (I) est donc à rejeter.

Plusieurs modes de formation viennent au contraire confirmer la formule (II).

En effet, le sel hexagonal ne s'obtient pas seulement dans les circonstances mentionnées plus haut.

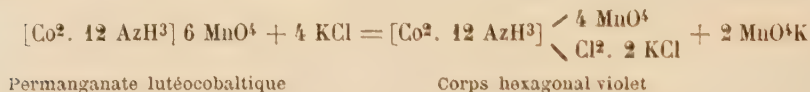
On peut le préparer par la combinaison directe du chlorure de potassium et du chlorpermanganate lutéocobaltique. Il suffit de faire dissoudre ce dernier dans une solution concentrée du sel alcalin pour obtenir par le

refroidissement une cristallisation du sel triple, ce qui peut s'exprimer par l'équation :



Il est facile de s'assurer au microscope de la présence du chlorure lutéocobaltique ; si en effet on laisse évaporer à l'air libre une goutte du liquide, on remarque, outre les cristaux hexagones et les cubes de chlorure de potassium, des cristaux jaunes peu définis disposés à la périphérie de la préparation.

Le chlorure de potassium se comporte de la même manière avec le permanganate lutéocobaltique lui-même, seulement, il se produit ici du permanganate de potassium :



Il est aisé de reconnaître dans le résidu de l'évaporation la forme des cristaux de caméléon, toujours assez volumineux, allongés et portant des biseaux à chacune de leurs extrémités.

Reportons-nous enfin à l'équation :



relative à la préparation du permanganate lutéocobaltique. Si avant d'effectuer la double décomposition suivant ces proportions, on a fait dissoudre, avec un des deux sels, un grand excès de chlorure de potassium, on n'obtient plus que le corps hexagonal.

Les réactions qui viennent d'être exposées nous permettent donc d'assigner à ce dérivé la composition :



dont nous trouvons d'ailleurs des exemples dans plusieurs séries de composés ammoniocobaltiques.

Propriétés du sel hexagonal violet. — Ce corps est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise et son aspect caractéristique. Il se présente sous la forme d'hexagones réguliers, sans épaisseur, à contours nets, et d'un diamètre qui dépasse rarement 4 millimètres. Une ou deux

fois, la base portait une pyramide à 6 faces très-surbaissée, et dans quelques cristallisations, j'ai observé des étoiles à 6 branches dont la structure élégante rappelait celle des flocons de neige.

Vus sous une faible épaisseur, ces cristaux sont translucides et ils offrent alors la couleur violette caractéristique des permanganates.

Au microscope, ils ne peuvent être confondus avec ceux du chloro et du brompermanganate également hexagonaux. En effet, ces derniers, lorsqu'ils sont suffisamment minces, paraissent d'un rouge rosé, couleur qui vire au brun si l'épaisseur s'accroît; le sel triple, au contraire, paraît constamment rose ou violet.

Vu en masse, ce sel a une couleur variable suivant les conditions dans lesquelles il a été obtenu. Préparé par la réaction du permanganate de potasse sur le chlorure lutécobaltique, en présence d'un faible excès de ce dernier, il paraît noir et ne se différencie pas des deux sels doubles décrits plus haut. Il a une couleur d'autant plus claire qu'on a pris un plus grand excès de chlorure; préparé à l'aide du chlorure de potassium, il acquiert un éclat gras particulier et se rapproche ainsi du sesquichlorure de chrome.

L'eau dissout aisément ce sel, mais non sans décomposition. Le dédoublement est surtout manifeste lorsqu'on chauffe; la molécule se scinde en ses trois éléments.

En effet, si on laisse évaporer lentement le liquide, on reconnaît, à l'aide du microscope : 1° des cristaux noirs et opaques de permanganate lutécobaltique; 2° des agrégats jaunes formés de cristaux indistincts de chlorure lutécobaltique; enfin, des cubes de chlorure de potassium.

Ce dédoublement si net vient confirmer de la façon la plus positive la constitution que j'ai cru devoir assigner à ce sel.

La facilité avec laquelle ce corps perd du chlorure de potassium rend son analyse très-délicate. Dès qu'on les lave, en effet, les cristaux perdent de leur netteté et commencent à se décomposer. Analysés à cet état, ils ont donné des poids de potassium variant de 3 à 6 0/0 (théorie 7.66) et des poids de chlore voisins de 12 (théorie 13.94).

Le sel hexagonal se dissout sans décomposition dans une solution de chlorure de potassium. Chauffé avec du chlorure lutécobaltique, il se décompose partiellement en solution étendue : si la concentration est suffisante, il se change en chlorpermanganate :



On peut le chauffer à 50° sans altération; au-delà de cette température,

il perd peu à peu son éclat et sa couleur, et à 120° il est entièrement décomposé. Chauffé brusquement, il fuse ou décrépite, en dégageant de l'ammoniaque. Il ne fait pas explosion sous le choc du marteau.

AUTRES DÉRIVÉS DU PERMANGANATE LUTÉOCOBALTIQUE

Le sel que je viens de décrire, loin d'être le seul qui possède cette composition, n'est au contraire que le type de toute une série de combinaisons analogues. En cherchant en effet à généraliser la réaction du chlorure de potassium, je suis arrivé à préparer plusieurs autres composés qui, par leur couleur et leur cristallisation, se confondent absolument. Je vais résumer rapidement les observations que j'ai pu faire dans cet ordre d'idées.

1° En remplaçant le chlorure de potassium par le chlorure d'ammonium, on obtient un sel violet qui cristallise avec la même facilité que le composé potassique. L'eau lui enlève du sel ammoniac. Il est probable qu'on pourrait l'obtenir en partant du chlorure lutéocobaltique et du permanganate d'ammonium.

2° Le permanganate lutéocobaltique est très-soluble dans le chlorure de sodium; mais le sel hexagonal sodique ne s'obtient qu'en laissant évaporer le liquide à siccité sur l'acide sulfurique. Le chlorure de lithium donne un résultat analogue.

3° Le bromure de potassium fournit une combinaison moins stable que le chlorure correspondant. Aussi, dans la réaction du permanganate de potasse sur le bromure lutéocobaltique, n'obtient-on jamais que du brompermanganate; nous avons déjà dit, à propos de ce dernier sel que, pour préparer la combinaison triple, il fallait chauffer du permanganate lutéocobaltique avec du bromure de potassium (1). Dans les dérivés chlorés, on observe l'inverse; c'est le sel triple qui a plus de stabilité que le sel double.

4° Enfin, les bromures de sodium, d'ammonium et de lithium donnent naissance à des dérivés très-instables qui se décomposent avec dégagement de brôme ou d'acide bromhydrique.

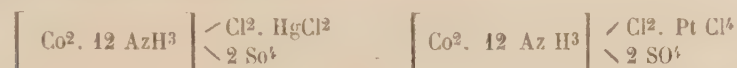
Le permanganate lutéocobaltique ne se combine pas aux chlorures des métaux alcalino-terreux, ni aux chlorures de zinc, de cobalt, etc.

Si des sels haloïdes nous passons aux sels oxygénés, nous trouvons dans ce composé la même tendance à engendrer des sels doubles. Ainsi, il

(1) Page 40.

se combine au sulfate et au nitrate lutéocobaltiques. Tous ces corps cristallisent en *lamelles hexagonales*.

Je terminerai par un parallèle intéressant entre le sulfate et le permanganate lutéocobaltiques. Tandis que le chlorpermanganate se combine aux chlorures alcalins, à l'exclusion de ceux des autres métaux, nous voyons le chlorosulfate s'unir aux chlorures des métaux précieux et engendrer par exemple les sels triples :



combinaisons qui ont été étudiées par Krok (loc. cit.). Il a suffi de la substitution de l'acide sulfurique à l'acide permanganique pour modifier profondément l'affinité de la molécule.

De tels faits, qu'aucune théorie actuelle ne saurait expliquer, montrent à quel point sont incomplètes encore nos connaissances sur les lois de la combinaison.

Il est à désirer qu'on cherche à multiplier le nombre, trop restreint encore, de ces « composés moléculaires » et qu'on arrive à se convaincre de plus en plus qu'il n'y a aucune différence entre la combinaison d'un acide et d'une base et celle de deux molécules dites « saturées ». On arrivera peut-être ainsi à déterminer à l'avance les affinités de divers degrés, de tous les corps composés, et la chimie aura dès lors fait un pas de plus dans la voie de la prévision mathématique, but final auquel doivent tendre les efforts de tous ses adeptes.

APPENDICE

MÉTHODES ANALYTIQUES

L'analyse des dérivés ammoniocobaltiques dont je viens de faire l'étude, n'a pas toujours été chose facile, aussi vais-je décrire dans leurs détails les procédés dont j'ai fait usage.

L'acide permanganique a pu être dosé directement au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique.

La présence du cobalt n'a pas d'influence fâcheuse et la décoloration du caméléon s'effectue avec une grande netteté, si l'on a soin d'aciduler avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Cependant je n'ai généralement fait usage de cette réaction que pour déterminer des solubilités.

Le cobalt, dans l'analyse du chlorosulfate, a été pesé à l'état de métal. A cet effet je fais bouillir le sel avec de la potasse jusqu'à disparition complète de l'ammoniaque. Le sesquioxyde de cobalt qui se précipite est lavé, séché et calciné. Le produit de la calcination est lavé à l'eau dans le but de lui enlever le peu d'alcali entraîné, redissous dans l'eau régale pour séparer un peu de silice, et finalement le sel de cobalt ainsi obtenu est réduit dans un courant d'hydrogène pur et sec.

L'hydrogène a été déterminé par combustion avec l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb, ainsi que cela se fait pour les matières organiques. A l'aide du cuivre réduit, je suis arrivé à décomposer complètement les produits nitreux. Cependant, on atteint difficilement le degré de précision que comporte l'analyse des substances hydrocarbonées.

Séparation du cobalt et du manganèse. Cette analyse a été une des plus délicates à cause du grand nombre de manipulations qu'elle exige. Je me suis servi de la méthode qui a été donnée par GIBBS pour séparer le zinc, le manganèse, le cobalt et le nickel (1). D'après ce chimiste on commence par transformer les deux métaux (Co, Mn) en chlorures; on ajoute à la solution de l'acétate de soude et on y fait passer un courant

(1) Zeitschr. für Anal. Chemie., 3, 332.

d'acide cyanhydrique. Puis on ajoute du sulfure de sodium, ce qui produit un précipité de sulfure de manganèse, tandis que le cobalt reste dissous à l'état de cobalticyanure alcalin.

L'emploi de l'acide cyanhydrique gazeux étant très-incommodé, j'ai remplacé le gaz par une solution aqueuse préparée immédiatement avant le besoin, et cette substitution a pu se faire sans inconvénient. D'autre part, dans le cours de l'analyse j'ai été amené à opérer sur des sulfates, tandis que Gibbs part des chlorures ; je ne pense pas que ce léger changement puisse avoir de l'influence sur la réussite de l'opération.

Deux écueils sont à éviter soigneusement. D'une part, il faut que la précipitation du sulfure de manganèse soit complète, ce qui n'arrive qu'en l'absence de toute trace de sel ammoniacal ; d'où l'emploi de sulfure de sodium au lieu de sulfure d'ammonium.

Pour la même raison, Gibbs recommande de se servir de gaz HCy, les solutions s'altérant rapidement et pouvant contenir peu de temps après leur préparation de l'oxalate d'ammoniaque.

D'un autre côté, il peut arriver qu'avec le sulfure de manganèse, il se précipite du cyanure de cobalt et surtout du cobalticyanure de manganèse. On ne pare à cette cause d'erreur qu'en employant un grand excès d'acétate de soude ; des expériences préalables que j'ai faites, il résulte en effet que, pour un mélange de 0 gr. 10 de sulfate de cobalt et 0 gr. 10 de sulfate de manganèse, il faut 3 grammes de ce sel.

Voici comment je procède à l'analyse : La matière est dissoute à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfureux ; on évapore à siccité après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, et on calcine le résidu dans une grande capsule de platine. On transforme ainsi le sel en un mélange de sulfates de cobalt et de manganèse. Quand il ne se dégage plus de sels ammoniacaux, on reprend par l'eau le résidu de la calcination, on ajoute une quantité suffisante d'acétate de soude et quelques gouttes d'acide cyanhydrique.

La liqueur ainsi obtenue doit avoir une teinte jaune orangé foncé et être parfaitement limpide. Lorsqu'on s'en est assuré, on y verse un léger excès de sulfure de sodium ; aussitôt, il se précipite du sulfure de manganèse. On laisse déposer 24 heures, on recueille sur filtre et on termine cette première partie de l'analyse en pesant le manganèse à l'état de sulfure anhydre, après calcination avec du soufre dans un courant d'hydrogène, suivant l'excellente méthode de H. ROSE (1).

(1) Il importe de ne faire usage que d'hydrogène pur ; le soufre qui m'a servi avait été lui-même débarrassé de toutes ses impuretés par une cristallisation dans le sulfure de carbone.

Il est plus long de séparer le cobalt. Pour y arriver, on évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique la liqueur séparée par filtration du sulfure de manganèse; puis, le résidu est traité par l'acide sulfurique et calciné dans une grande capsule de platine. Après redissolution dans l'eau, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de cobalt est repris par l'eau régale, et la liqueur est précipitée par la potasse; l'oxyde ainsi obtenu est réduit enfin dans un courant d'hydrogène. Ce n'est que grâce à toutes ces transformations, qu'on arrive à un résultat exact.

On voit que cette séparation est d'une exécution pénible et surtout très-longue; mais, en revanche, on arrive avec un peu d'habitude à une grande exactitude dans les résultats.

Dosage du potassium. En présence de la petite quantité de métal alcalin qui se trouve dans le sel hexagonal violet, j'hésitai à me servir de la méthode générale qui consiste à éliminer le cobalt et le manganèse à l'état de sulfures. Je crus d'abord arriver au but à l'aide du procédé suivant.

Je commençais par réduire l'acide permanganique en chauffant le sel avec une solution étendue d'acide oxalique aiguillée d'un peu d'acide azotique. Le mélange d'oxalates et d'azotates ainsi obtenu était évaporé à siccité et le résidu chauffé au rouge sombre jusqu'à ce que le tout fût transformé en une poudre noire, mélange d'oxydes de cobalt et de manganèse et d'un sel soluble de potassium. Je reprenais par l'eau, j'évaporais de nouveau avec de l'acide azotique, ce qui permettait d'éliminer par une légère calcination une petite quantité de cobalt et de manganèse passée dans la solution: finalement le potassium était transformé en chlorure par des évaporations répétées en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, et pesé à cet état.

Après cinq ou six essais, j'obtins des chiffres tellement inférieurs à ceux prévus par la théorie qu'il y avait évidemment, au cours des opérations, une perte considérable.

M'étant assuré qu'un tel déficit ne pouvait être uniquement dû à la volatilité du chlorure alcalin, j'eus l'idée de rechercher si une partie du potassium ne restait pas en combinaison avec le bioxyde de manganèse, sous forme de *manganite* (composés de M. GORGEU). Un essai dirigé dans ce sens confirma pleinement cette prévision: l'acide chlorhydrique, en effet, enlève une quantité notable de potassium au résidu de la calcination déjà privé des sels solubles par des lavages à l'eau.

Dès lors la méthode était à rejeter. Après quelques tâtonnements je m'arrêtai au procédé suivant:

La matière fut dissoute à l'aide de l'acide chlorhydrique pur étendu

d'eau. Quand tout dégagement de chlore eut cessé, le liquide fut évaporé à sec et le résidu repris par l'eau, ce qui donna une solution jaune renfermant des chlorures de manganèse et de potassium, et du chlorure lutéocobaltique. On fit bouillir avec de la soude (exempte de potasse), jusqu'à départ complet de l'ammoniaque, puis on sépara par le filtre le mélange des deux oxydes métalliques. Enfin, dans le liquide filtré, les deux alcalis furent séparés à l'aide du chlorure de platine et le potassium pesé à l'état de chloroplatinate (1).

Dosage du chlore et du brôme. On sait que dans la plupart des combinaisons ammoniacales du cobalt, et notamment dans les dérivés purpuréocobaltiques, le chlore n'est pas précipité complètement par l'azotate d'argent, même à l'ébullition.

Cependant le chlorure lutéocobaltique se comporte à cet égard comme les sels haloïdes ordinaires. Ayant dosé le chlore contenu dans le chlorosulfate par deux méthodes différentes, j'ai trouvé un accord complet entre les résultats. Mais on ne peut plus faire intervenir directement le sel d'argent lorsque la matière à analyser contient de l'acide permanganique ; ce dernier doit préalablement être réduit à l'état de sel de protoxyde de manganèse à l'aide d'un agent réducteur convenablement choisi.

Une ou deux fois j'ai fait usage de sulfate de fer, mais j'ai trouvé bien préférable l'emploi de l'acide sulfureux ; il suffit de chauffer légèrement avec quelques gouttes d'une solution de ce gaz et d'en chasser l'excès par un courant d'air ; on précipite alors par l'azotate d'argent comme dans le cas général.

Cette manière de conduire l'analyse donne de très-bons résultats, quand on se trouve en présence d'un chlorure, mais je dus renoncer à son emploi dans le cas du bromopermanganate.

Chaque fois, en effet, j'obtenais des différences notables dans deux ou trois opérations consécutives, et le poids de brome ainsi trouvé restait toujours inférieur à celui qui était exigé par la théorie.

Pendant quelque temps, je me servis, pour l'un ou l'autre métalloïde, du procédé qui est usité quelquefois en chimie organique pour le dosage du chlore, du brôme et de l'iode, c'est-à-dire la calcination avec la chaux vive. Mais je renonçai bientôt à son emploi. En effet, lorsqu'après calcination on redissout la matière dans l'acide azotique étendu, on se trouve en pré-

(1) Pour le succès de cette opération, il était nécessaire que le mélange ne contint pas d'autres sels que des chlorures, aussi remarquera-t-on que la réduction de l'acide permanganique a été obtenue à l'aide de l'acide chlorhydrique à l'exclusion de l'acide sulfureux employé généralement.

sence d'oxydes supérieurs de manganèse et de cobalt qui, décomposant le sel haloïde, en dégagent le chlore ou le brôme. La perte observée de ce chef était assez importante pour que je dusse rechercher une autre méthode d'analyse.

Finalement, je me suis arrêté au mode opératoire suivant : Si la substance contient de l'acide permanganique, on réduit d'abord ce dernier à l'aide de l'acide sulfureux ; la solution jaune ainsi obtenue est bouillie avec de la soude pure. Quand l'ammoniaque s'est complètement dissipée, on filtre pour séparer les oxydes métalliques et on procède ensuite comme dans le cas d'un chlorure quelconque.

Dosage de l'azote. Cet élément ne peut être déterminé dans les combinaisons ammoniocobaltiques par une calcination avec la chaux vive ; une partie de l'ammoniaque, au lieu de se dégager, s'oxyde au contact du sesquioxyde de cobalt, et reste à l'état de nitrate dans le résidu. Le résultat est encore pire si la matière contient de l'acide permanganique ; dans un cas, en effet, j'ai à peine obtenu le cinquième de l'ammoniaque théorique.

La méthode la plus simple consiste à chauffer le sel avec de la soude et à recueillir l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique titré.

La seule difficulté réside dans le choix de l'appareil ; après de nombreux tâtonnements, je m'arrêtai à la disposition suivante :

La réaction s'effectue dans un ballon d'un litre, dont le col est fermé par un bouchon de caoutchouc. Dans celui-ci s'engage l'extrémité, en bec de flûte, d'un tube ascendant, relié sans solution de continuité à un serpentin en verre placé verticalement. A la naissance de ce dernier, on a soudé un petit entonnoir à robinet, ce qui permet, à la fin de chaque analyse, de laver le tube avec quelques grammes d'eau, et d'entraîner ainsi les traces d'ammoniaque qui ne se seraient pas condensées. L'extrémité inférieure du serpentin, également taillée en bec de flûte, se rend dans un ballon de 250^{cc} où l'on reçoit le produit de la distillation.

Pour décomposer le sel, j'emploie dans chaque opération 25^{cc} d'une solution de soude à 30 0/0 ; dans ces conditions l'analyse se fait très-rapidement : il ne faut que 7 à 8 minutes pour porter le liquide à l'ébullition et au bout d'une demi-heure, ou 40 minutes au plus tard, l'ammoniaque a passé entièrement dans le récipient. Il ne reste plus alors qu'à titrer avec la soude.

Telle est la manière d'opérer, fort simple, on le voit, quand il s'agit d'un sel ammoniocobaltique ordinaire.

L'analyse des dérivés permanganiques comportait au contraire des difficultés assez sérieuses. Au premier abord, je n'observai rien de particu-

lier, plusieurs dosages effectués successivement sur un même sel pur donnant des résultats assez concordants.

Mais dans l'impossibilité où je me trouvais bientôt d'établir des formules en prenant pour base les résultats de mes expériences, j'eus l'idée de rechercher si une partie de l'ammoniaque, s'oxydant sous l'influence de l'acide permanganique ne restait pas dans le liquide à l'état d'azotate ou d'azotite alcalin.

A cet effet, cinq grammes du sel hexagonal violet furent bouillis avec de la soude jusqu'à départ total de l'ammoniaque. La solution verte de manganate ainsi obtenue fut décolorée par un peu d'alcool, filtrée pour la séparer des oxydes métalliques, et évaporée à siccité.

Or ce résidu, repris par l'acide sulfurique étendu dégagea d'abondantes vapeurs nitreuses et donna une coloration bleue intense avec le réactif de Tromsdorff. Dès lors, il était évident que l'acide permanganique oxyde l'ammoniaque en solution alcaline.

Pour donner une idée de l'importance de la perte observée, je vais citer des chiffres relatifs à des analyses faites par la méthode indiquée ci-dessus :

	Permanganate lutécobaltique		Sel hexagonal violet	
	Azote trouvé	Azote théorique	Azote trouvé	Azote théorique
	10.80		14.36	
	10.55	16.21	14.48	16.50
Pour cent	65	100	87	100

Ainsi dans le sel hexagonal qui contient 21.61 0/0 de manganèse, les 13 centièmes de l'ammoniaque passent à l'état d'oxyde d'azote, et cette proportion s'élève à 35 0/0 dans le cas du permanganate lutécobaltique beaucoup plus riche en manganèse que le précédent (31.85 0/0).

L'acide permanganique étant une cause de trouble dans les dosages d'ammoniaque, il devenait nécessaire de le supprimer au moyen d'un agent réducteur convenablement choisi. Dans ce but, je me suis servi d'abord de l'acide sulfureux. Le sel était chauffé légèrement avec de l'eau additionnée d'une solution récente de ce gaz, puis on chassait l'excès de ce dernier par un courant d'air. J'obtins, en procédant de la sorte, des chiffres si discordants que je dus abandonner l'emploi de ce réactif.

Finalement, je me suis arrêté au procédé suivant : Le sel est dissous dans 300 à 350^{cc} d'eau aiguisée d'un peu d'acide sulfurique et la solution

violette décolorée par l'acide oxalique; on laisse refroidir. Le liquide jaune ainsi obtenu ne contient plus que du sulfate lutécobaltique et du sulfate de manganèse et peut être soumis dès lors au traitement indiqué plus haut.

R É S U M É

1° Lorsqu'on traite par du bioxyde de plomb des solutions ammoniacales de sels de cobalt, on obtient simultanément un sel roséocobaltique basique et un sel lutéocobaltique neutre.

2° Ces deux dérivés se forment en proportions très-variables. Les principales circonstances qui influent sur la marche de la réaction sont : la présence ou l'absence des sels ammoniacaux — la concentration — les quantités de réactifs mises en présence — le contact plus ou moins prolongé de l'air — la température à laquelle se fait cette oxydation.

3° Les sels ammoniacaux agissent : 1° en favorisant la production des sels lutéocobaltiques ; 2° en les soustrayant à une décomposition ultérieure. Quelquefois, en outre, ils diminuent leur solubilité dans la liqueur ammoniacale et en déterminent ainsi la précipitation.

4° L'ammoniaque dissout les sels roséocobaltiques neutres à l'état de sels basiques : dans le cas du nitrate et du sulfate, il se forme en même temps un sel lutéocobaltique.

5° Le bioxyde de plomb, en solution ammoniacale, transforme les sels d'oxycobaltiaque en sels roséo et lutéocobaltiques.

6° Nouveaux procédés de préparation des sels ammonio-cobaltiques suivants :

Chlorure lutéocobaltique.

Nitrate lutéocobaltique.

Chlorure purpuréocobaltique.

Sulfate roséocobaltique.

Nitrate roséocobaltique.

7° Etude chimique et cristallographique du chlorosulfate lutéocobaltique.

8° Dans la réaction du permanganate de potasse sur le chlorure dodécammonié, il se forme :

a) Du permanganate lutéocobaltique ;

b) Une combinaison de chlorure de potassium avec du chlorure et du permanganate lutéocobaltiques.

9° Ce dernier dérivé a une grande tendance à engendrer des sels doubles. Il se combine notamment au chlorure, au bromure, au sulfate et à l'azotate lutéocobaltiques.

10° Étude spéciale d'un bromopermanganate et d'un chloropermanganate.

Nancy, le 10 mai 1887.

T. KLOBB.

Nancy, le 12 mai 1887.

Vu :

Le Président de thèse,

JACQUEMIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 13 mai 1887.

Le Recteur,

E. MOURIN.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.....	1
HISTORIQUE.....	3

PREMIÈRE PARTIE

Préparation du chlorure lutéocobaltique.	9
Action de l'oxyde puce de plomb sur une solution ammonia-	
cale de chlorure de cobalt.	12
Variations de la quantité d'ammoniaque.....	12
Influence du sel ammoniac.....	14
Influence de la concentration.....	15
Variations dues à la proportion d'oxyde de plomb.....	15
Influence du degré d'oxydation de la liqueur primitive.....	16
Température à laquelle se fait l'oxydation.....	17
Influence d'un chauffage plus ou moins prolongé avec l'oxyde	
de plomb.....	19
Azotate et sulfate lutéocobaltiques	20

DEUXIÈME PARTIE

Modes de formation des sels lutéo et roséocobaltiques. . . .	22
Sels roséocobaltiques basiques.....	22
Action du bioxyde de plomb.....	24
Propriétés de l'azotate d'oxycobaltiaque.....	25
Nouvelle analogie entre les combinaisons ammoniochromiques	
et ammoniocobaltiques.....	27
Préparation de quelques sels ammoniocobaltiques.	28
Chlorure lutéocobaltique.....	28
Nitrate lutéocobaltique.....	29
Chlorure purpuréocobaltique.....	29
Sulfate roséocobaltique.....	29
Nitrate roséocobaltique.....	30

TROISIÈME PARTIE

	Pages
Chlorosulfate lutéocobaltique.	31
Permanganate lutéocobaltique.	36
Bromopermanganate lutéocobaltique.	39
Chloropermanganate lutéocobaltique.	41
Combinaison de chlorure de potassium avec le chlorure et le permanganate lutéocobaltiques.	43
Autres dérivés du permanganate lutéocobaltique	48

APPENDICE

Méthodes analytiques.	51
Dosage de l'acide permanganique	51
Dosage du cobalt	51
Dosage de l'hydrogène	51
Séparation du cobalt et du manganèse.	51
Dosage du potassium	53
Dosage du chlore et du brome	54
Dosage de l'azote.	55
RÉSUMÉ.	59

